



INTRODUCTION

A L'ÉTUDE DE LA

CHIMIE MOLÉCULAIRE.

STRASBOURG, IMPRIMERIE DE G. SILBERMANN.

INTRODUCTION

A L'ÉTUDE DE LA

CHIMIE MOLÉCULAIRE,

PAR

J. PERSOZ,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG, DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE LA MÊME VILLE, MEMBRE CORRESPONDANT DE LA SOCIÉTÉ PHILOMATHIQUE, ETC., ETC., ETC.

PARIS,
J. B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE.

STRASBOURG,
DERIVAUX, LIBRAIRE, RUE DES HALLEBARDES, 24.

1839.



STRASBOURG, IMPRIMERIE DE G. SILBERMANN.



AVANT-PROPOS.

Nous possédons aujourd'hui de nombreux traités de chimie, dans lesquels la science est présentée sous des faces très-diverses et dans toutes proportions. Les uns, élémentaires, suffisent pour donner aux élèves les notions dont ils ont besoin pour suivre certaines carrières dans lesquelles la chimie entre simplement comme partie accessoire. Les autres, plus complets, plus généraux et plus philosophiques, sont entre les mains de tous ceux qui veulent étudier plus largement et plus profondément la science. Il en est qui embrassent la technologie générale, tandis que d'autres s'arrêtent à une spécialité bien tranchée; presque tous enfin sont d'existence récente

[redacted]

A MONSIEUR

LE BARON THÉNARD,

PAIR DE FRANCE.

Monsieur et cher Maître!

En vous dédiant cet ouvrage, je n'ai pu avoir la pensée d'acquitter la dette de la reconnaissance, ni de placer ce livre sous l'imposant abri de votre nom; j'obéis seulement au besoin de mon cœur, et je vous supplie d'ajouter à tous les témoignages de bonté dont vous m'avez comblé, la faveur inestimable à mes yeux d'accueillir avec indulgence l'hommage de ce premier essai.

Le plus reconnaissant et le plus dévoué de vos élèves,

J. PERSOZ.

AVANT-PROPOS.

Nous possédons aujourd'hui de nombreux traités de chimie, dans lesquels la science est présentée sous des faces très-diverses et dans toutes proportions. Les uns, élémentaires, suffisent pour donner aux élèves les notions dont ils ont besoin pour suivre certaines carrières dans lesquelles la chimie entre simplement comme partie accessoire. Les autres, plus complets, plus généraux et plus philosophiques, sont entre les mains de tous ceux qui veulent étudier plus largement et plus profondément la science. Il en est qui embrassent la technologie générale, tandis que d'autres s'arrêtent à une spécialité bien tranchée; presque tous enfin sont d'existence récente

INTRODUCTION

A L'ÉTUDE DE LA

CHIMIE MOLÉCULAIRE.

rables au cyanogène, et j'ai soutenu dans une thèse pour le doctorat ès sciences[1], qu'il existe une analogie complète entre ce dernier corps et l'acide sulfureux. Il devint évident pour moi que des composés inorganiques jouent le rôle de radicaux, qu'ils peuvent s'unir avec des corps simples, et donner naissance à des combinaisons binaires d'un ordre particulier correspondant aux composés binaires du premier ordre; enfin que dans ces composés l'élément (—) peut être remplacé par un autre élément (—). Depuis lors toutes les observations faites par moi, ou par d'autres chimistes, ont confirmé mes premiers aperçus. Aujourd'hui je m'efforce de montrer tous ces faits dans leur ensemble et d'analyser la loi qui les régit : on s'apercevra facilement que j'attache une grande importance à montrer dans quelles conditions physiques les phénomènes se produisent. C'est qu'à mes yeux la chimie ne peut trouver de base solide que dans la physique, dont elle n'est qu'une face particulière.

Les lois nouvelles auxquelles j'ai soumis les

[1] *Thèse de chimie et de physique*, soutenue devant la Faculté des sciences de Paris, le 20 mars 1833.

combinaisons successives, m'ont conduit à reconnaître des modes de condensation très-simples dans les éléments qui constituent un composé, et à leur tour ces lois de condensation m'ont servi à présenter la théorie des proportions définies sous un point de vue tout spécial: ce ne sont plus des atomes qui se combinent, mais des molécules (groupes atomiques). Ces molécules ont des dimensions déterminées, qu'elles conservent, selon leur nature, dans des limites de température très-variables; on peut affirmer que les combinaisons et les décompositions des corps sont favorisées ou entravées par les changements plus ou moins faciles, mais inégaux, que déterminent dans les dimensions de ces molécules les circonstances physiques au sein desquelles les corps se trouvent placés.

J'ose attacher quelque importance à ce nouveau point de vue; car je crois qu'on fait avancer la science toutes les fois qu'on la fait sortir des voies spéculatives, pour la ramener à des évaluations de mesure, à des appréciations mathématiques.

Je dois maintenant dire quelques mots, pour justifier la marche que j'ai adoptée dans ce tra-

vail; et d'abord, si j'ai commencé par exposer les règles de la nomenclature de M. Berzélius, c'est que l'ayant trouvée avantageuse sur plusieurs points fondamentaux, et m'étant habitué à m'en servir depuis plusieurs années, je ne pouvais, en écrivant, m'astreindre à en suivre une autre.

Comme, indépendamment de la nomenclature parlée, il existe une nomenclature écrite ou des formules chimiques, et comme ces formules ne servent pas seulement à désigner un corps quelconque, mais qu'elles précisent aussi sa composition, s'il est de nature composée, j'ai dû donner un aperçu des lois de combinaison, afin de pouvoir faire comprendre ce qu'il y a d'essentiel dans l'emploi des formules.

Avant d'étudier les réactions des corps les uns sur les autres, il m'a semblé qu'il fallait d'abord faire connaître les principales combinaisons qui peuvent exister. Comment en effet prévoir les réactions des corps entre eux, sans connaître préalablement tous les différents composés possibles, sans être fixé sur les conditions qui doivent présider à la formation des différents composés binaires auxquels ils peuvent donner naissance?

Les principales propriétés des corps me paraissant être en relation intime avec leur composition moléculaire, je me suis efforcé de faire ressortir cette vérité en exposant l'action des différents corps les uns sur les autres. La stabilité d'un composé dans des circonstances données dépend en grande partie de la stabilité dont jouissent individuellement ses éléments dans des circonstances analogues. Par conséquent j'ai dû, avant d'étudier l'action d'un agent sur une série de composés renfermant un élément commun, examiner d'abord l'action de cet agent sur les éléments du composé, en commençant par les plus simples pour arriver aux plus complexes. Toutes les fois que les corps sont en contact, ou bien ils sont actuellement en équilibre, ou bien cet équilibre doit nécessairement s'établir, c'est-à-dire que les arrangements et les combinaisons qui prendront naissance seront déterminés par les conditions physiques sous l'influence desquelles les corps se trouvent en présence. La connaissance des lois de cet équilibre doit nous permettre d'arriver par déduction à préciser l'état de combinaisons dans lequel les différents corps se rencontrent dans la nature. Ce sujet, traité pour la

INTRODUCTION

A L'ÉTUDE DE LA

CHIMIE MOLÉCULAIRE.

[redacted]

INTRODUCTION

A L'ÉTUDE DE LA

CHIMIE MOLÉCULAIRE.

[redacted]

INTRODUCTION

A L'ÉTUDE DE LA

CHIMIE MOLÉCULAIRE,

PAR

J. PERSOZ,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG, DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE LA MÊME VILLE, MEMBRE CORRESPONDANT DE LA SOCIÉTÉ PHILOMATHIQUE, ETC., ETC., ETC.

PARIS,

J. B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE.

STRASBOURG,

DERIVAUX, LIBRAIRE, RUE DES HALLEBARDES, 24.

1839.

[redacted]

INTRODUCTION

A L'ÉTUDE DE LA

CHIMIE MOLÉCULAIRE,

PAR

J. PERSOZ,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG, DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE LA MÊME VILLE, MEMBRE CORRESPONDANT DE LA SOCIÉTÉ PHILOMATHIQUE, ETC., ETC., ETC.

PARIS,

J. B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE.

STRASBOURG,

DERIVAUX, LIBRAIRE, RUE DES HALLEBARDES, 24.

1839.

NOMS DES CORPS SIMPLES.

Métalloïdes qui sont tous électro-négatifs.

O	Oxygène.	P	Phosphore.	Fl	Fluor.
H	Hydrogène.	Cl	Chlore.	C	Carbone.
N	Nitrogène[a].	Br	Brôme.	B	Bore.
S	Soufre.	I	Iode.	Si	Silicium.

Métaux électro-négatifs.

Se	Sélénium.	Mo	Molybdène.	Te	Tellure.
As	Arsenic.	W	Tungstène[b].	Ti	Titane.
Cr	Chrôme.	Sb	Antimoine[c].	Ta	Tantale.
Va	Vanadium.				

Métaux électro-positifs.

Au	Or.	St	Étain[d].	Yt	Yttrium.
Pt	Platine.	Pb	Plomb.	Gl	Glucinium.
Ir	Iridium.	Cd	Cadmium.	Al	Aluminium.
Os	Osmium.	Zn	Zinc.	Mg	Magnésium.
Pl	Palladium.	Ni	Nickel.	Ca	Calcium.
Rh	Rhodium.	Co	Cobalt.	Sr	Strontium.
Ag	Argent.	Fe	Fer.	Ba	Barium.
Hg	Mercure.	Mn	Manganèse.	Li	Lithium.
Cu	Cuivre.	Ce	Cérium.	Na	Sodium[e].
Ur	Urane.	Th	Thorinium.	K	Potassium[f] [1].
Bi	Bismuth.	Zi	Zirconium.		

(*a*) Azote. — (*b*) Volframium. — (*c*) Stibium. — (*d*) Stannum. — (*e*) Natrium. — (*f*) Kalium.

[1] Les caractères placés à la gauche de chaque corps simple sont des signes de convention qui servent à désigner les corps, et qui représentent leurs valeurs relatives, comme nous le verrons plus loin (*lois de combinaison*). Ces signes sont invariables, excepté quatre : savoir ceux de l'*oxygène*, du *soufre*, du *sélénium* et du *tellure*, qui changent à mesure qu'ils entrent dans une combinaison avec des corps ; en sorte qu'au lieu d'écrire FeO, FeS, FeSe, FeTe, pour désigner la combinaison

A MONSIEUR

LE BARON THÉNARD,

PAIR DE FRANCE.

Monsieur et cher Maître!

En vous dédiant cet ouvrage, je n'ai pu avoir la pensée d'acquitter la dette de la reconnaissance, ni de placer ce livre sous l'imposant abri de votre nom; j'obéis seulement au besoin de mon cœur, et je vous supplie d'ajouter à tous les témoignages de bonté dont vous m'avez comblé, la faveur inestimable à mes yeux d'accueillir avec indulgence l'hommage de ce premier essai.

Le plus reconnaissant et le plus dévoué de vos élèves,

J. PERSOZ.



AVANT-PROPOS.

Nous possédons aujourd'hui de nombreux traités de chimie, dans lesquels la science est présentée sous des faces très-diverses et dans toutes proportions. Les uns, élémentaires, suffisent pour donner aux élèves les notions dont ils ont besoin pour suivre certaines carrières dans lesquelles la chimie entre simplement comme partie accessoire. Les autres, plus complets, plus généraux et plus philosophiques, sont entre les mains de tous ceux qui veulent étudier plus largement et plus profondément la science. Il en est qui embrassent la technologie générale, tandis que d'autres s'arrêtent à une spécialité bien tranchée; presque tous enfin sont d'existence récente

Valeur de quelque

+	plus.
—	moins.
=	égal.
×	multiplié.
R	radical (cor
R′	radical com simple.)
(—)	élément éle
(+)	élément él
RO	un oxyde fo d'oxygène.
R^2O^3	un oxyde form d'oxygène.
	équivalent
	timètre cub

naissance à des bases, à des acides et enfin à des composés salins.

La science y aurait gagné, car si des règles embrassant toutes les combinaisons, tant celles déjà connues, que celles encore à découvrir, avaient été établies à l'époque dont il vient d'être question, nous n'aurions pas vu, depuis, la nomenclature subir des changements fréquents qui ne sont pas tous en harmonie avec les principes qui ont guidé ses inventeurs.

Un illustre chimiste, M. Berzélius, sentit la nécessité de créer de nouvelles règles pour définir toutes les combinaisons, de manière à faire ressortir les propriétés de chaque corps, ce qui n'était possible par l'ancienne nomenclature que pour les composés oxydés. Le travail de ce savant sur la nomenclature commande à la fois l'admiration et la reconnaissance de tous ceux qui s'occupent de chimie.

Je vais présenter le plus succinctement possible les principes de la nomenclature de M. Berzélius, en suivant, pour les exposer, la marche que j'ai adoptée depuis quatre ans dans mes cours.

DES CORPS SIMPLES.

2. M. Berzélius n'a apporté aucun changement dans les noms des corps simples, si ce n'est qu'il n'a pas conservé le nom d'*azote radical de l'acide nitrique*, mais qu'il a adopté celui de *nitrogène*. Du reste, il les a divisés en *métalloïdes* et en *métaux*, tandis qu'en France nous établissons cette distinction au moyen d'autres termes, en disant *corps simples non métalliques*, *corps métalliques*.

par le cuivre et l'oxygène.	Oxyde cuivreux	$\dot{\overline{Cu}}$
	— cuivrique	$\dot{Cu}$
par l'iridium et l'oxygène.	— irideux	$\dot{Ir}$
	— sus-irideux	$\dddot{\overline{Ir}}$
	— iridique.	$\ddot{Ir}$
	— sus-iridique.	$\dddot{Ir}$
par le mercure et l'oxygène.	— mercureux	$\dot{\overline{Hg}}$
	— mercurique.	$\dot{Hg}$
par le potassium et l'oxygène.	— potassique.	K
par le barium et l'oxygène.	— barytique	$\dot{Ba}$

Tous les oxydes sont désignés de la même manière. Avec le palladium, l'osmium, le nickel, le cobalt, l'argent, le bismuth et le calcium, on fait les oxydes palladeux, palladique, osmieux, sus-osmieux, osmique, sus-osmique, niccolique, cobaltique, argentique, bismuthique et calcique.

Il est à regretter que, dans sa nomenclature des oxydes, M. Berzélius n'ait pas adopté quelques règles pour l'application des terminaisons aux radicaux des oxydes; qu'il n'ait pas cherché, par exemple, à faire correspondre la terminaison *eux* ou *ique* à une composition atomique quelconque; car il en serait résulté une nouvelle relation entre la dénomination et le pouvoir basique; en sorte que les personnes qui étudient la chimie pour la première fois, ne seraient pas dans le cas de confondre, pour la composition et pour l'énergie, comme base salifiable, l'oxyde cuivrique et l'oxyde mercurique avec l'oxyde aluminique et l'oxyde ferrique. D'après la terminaison de ces quatre oxydes, on croirait qu'ils sont tous composés de la même manière et doués d'une éner-

gie à peu près semblable; ce qui n'est pas réellement, puisque les deux premiers sont formés d'un atome de métal et d'un atome d'oxygène, et que ce sont des bases puissantes, tandis que les deux derniers sont formés de deux atomes de métal et de trois atomes d'oxygène, et que ce sont des bases salifiables faibles[1].

Les observations que nous venons de faire sur les oxydes précités, pourraient s'étendre sur un bien plus grand nombre d'oxydes, mais n'ayant pas la prétention de vouloir réformer seul cette partie de la nomenclature, je me borne aujourd'hui à signaler ce point défectueux à l'attention des chimistes, afin que plus tard et d'un commun accord, ils puissent y remédier d'une manière utile aux progrès de la science.

DES SUROXYDES.

Composés binaires du premier ordre qui ne peuvent jouer ni le rôle d'acide ni le rôle de base, et qui, en un mot, sont impropres à concourir à la formation des sels.

6. Un même corps peut, en s'unissant à l'oxygène, donner naissance à un ou deux suroxydes. Dans tous les cas, les suroxydes sont toujours spécifiés par l'application des règles de terminaisons qui ont été appliquées aux acides et aux oxydes.

Il y a, par exemple, un composé du baryum et de l'oxygène, qui, ne se comportant ni comme un acide ni comme un oxyde ou base salifiable, doit porter le nom de *suroxyde barytique* ($\ddot{\mathrm{Ba}}$). De même il existe une autre combinaison semblable, formée par le cuivre et l'oxygène, qu'on doit désigner par le nom de *sur-*

[1] Voyez *Ordre de tendance des bases pour les acides.*

oxyde cuivrique ($\ddot{\mathrm{Cu}}$). Enfin deux composés, oxydés du plomb, sont encore dans le même cas, c'est-à-dire qu'ils ne jouent ni le rôle d'acide ni celui de base. L'un prend le nom de *suroxyde plombeux* ($\dddot{\overline{\mathrm{Pb}}}$), et l'autre celui de *suroxyde plombique* ($\ddot{\mathrm{Pb}}$).

Remarquons que certains corps, en se combinant à l'oxygène, ne donnent naissance qu'à une série de bases ou à une série d'acides, tandis que d'autres produisent à la fois des oxydes et des suroxydes, et quelquefois aussi des *oxydes*, des *suroxydes* et des *acides*.

EXEMPLES.

Le mercure nous présente deux degrés d'oxydation. Comme les composés qui en résultent sont deux bases salifiables, l'un de ces composés doit être l'oxide mercureux ($\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}$), et l'autre l'oxyde mercurique ($\dot{\mathrm{Hg}}$).

Le chrôme a également deux degrés d'oxydation. L'un de ces degrés correspond à une base, et l'autre à un acide : conséquemment nous avons l'oxyde chrômique ($\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}$), et l'acide chrômique ($\dddot{\mathrm{Cr}}$).

Le cuivre a trois degrés d'oxydation. Deux de ces degrés correspondent à deux bases salifiables, le troisième à un suroxyde : on aura donc l'oxyde cuivreux ($\dot{\overline{\mathrm{Cu}}}$), l'oxyde cuivrique ($\dot{\mathrm{Cu}}$) et le suroxyde cuivrique ($\ddot{\mathrm{Cu}}$).

Le plomb a aussi trois degrés d'oxydation. Un seul de ces degrés correspond à une base salifiable; les deux autres, n'étant pas acides, seront nécessairement des suroxydes : on dira donc *oxyde plombique* ($\dot{\mathrm{Pb}}$), *suroxyde plombeux* ($\dddot{\overline{\mathrm{Pb}}}$) et *suroxyde plombique* ($\ddot{\mathrm{Pb}}$).

Enfin, le manganèse produit cinq combinaisons distinctes avec l'oxygène. A la rigueur il y en aurait une

sixième ; mais nous n'en ferons pas mention puisqu'elle n'est pas très-bien définie. Parmi ces cinq combinaisons il se trouve deux bases, deux acides et un suroxyde. Les noms qui servent à les exprimer sont :

Oxyde manganeux ($\dot{\mathrm{Mn}}$),
Oxyde manganique ($\dddot{\mathrm{Mn}}$),
Acide manganique ($\dddot{\mathrm{Mn}}$),
Acide hyper-manganique ($\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\dddot{\mathrm{Mn}}}$),
Suroxyde manganique ($\ddot{\mathrm{Mn}}$).

B.

COMBINAISONS BINAIRES DU SECOND ORDRE.

7. Par *composé binaire du second ordre* on entend celui qui résulte de l'union d'un composé binaire du premier ordre électro-négatif avec un autre composé du premier ordre électro-positif. C'est à cet ordre de composés que l'on donne le nom générique de *sels*.

Les règles à suivre pour désigner ces différentes combinaisons salines sont simples, car le nom du sel se tire toujours d'un nom générique, qui est celui de l'acide qui sert à le former. On donne seulement à cet acide une terminaison particulière : en *ate*, s'il en a une en *ique*, et en *ite*, s'il en a une en *eux*. Au nom générique, qui est celui de l'acide modifié dans sa terminaison, on ajoute pour nom spécifique celui du métal de l'oxyde terminé en *ique* ou en *eux*, afin de rappeler les degrés d'oxydation. Il est encore essentiel de ne pas oublier que les particules placées, soit devant les noms spécifiques des oxydes, soit devant les noms spécifiques des acides, ne doivent jamais être supprimées.

COMBINAISONS DE L'ACIDE SULFUREUX avec les

Oxyde barytique	= sulf-ite barytique..	$\dot{Ba}$	$\ddot{S}$
— calcique	= sulf-ite calcique...	$\dot{Ca}$	$\ddot{S}$
— zincique	= sulf-ite zincique...	$\dot{Zn}$	$\ddot{S}$
— manganeux	= sulf-ite manganeux.	$\dot{Mn}$	$\ddot{S}$
— cuivreux	= sulf-ite cuivreux...	$\dot{\bar{Cu}}$	$\ddot{S}$
— cuivrique	= sulf-ite cuivrique..	$\dot{Cu}$	$\ddot{S}$
— sus-irideux	= sulf-ite sus-irideux.	Ir	$\ddot{S}$

Qu'on remplace la syllabe *sulf* par les suivantes : *chlor*, *nitr*, *sélén*, *phosph*, *arsén*, *hypo-sulf*, des acides chloreux nitreux, sélénieux, phosphoreux, arsénieux et hypo-sulfureux, et on aura pour désigner les combinaisons de tous ces acides avec les bases ci-dessus :

des *chlorites*, *nitrites*, *sélénites*, *phosphites*, *arsénites* et *hypo-sulfites* . . . . { barytique. calcique. zincique. manganeux. cuivreux. cuivrique. sus-irideux.

COMBINAISONS DE L'ACIDE SULFURIQUE avec les

Oxyde barytique	= sulf-ate barytique....	$\dot{Ba}$	$\dddot{S}$
— calcique	= sulf-ate calcique.....	$\dot{Ca}$	$\dddot{S}$
— argentique	= sulf-ate argentique...	$\dot{Ag}$	$\dddot{S}$
— plombique	= sulf-ate plombique...	$\dot{Pb}$	$\dddot{S}$
— uraneux	= sulf-ate uraneux.....	$\dot{Ur}$	$\dddot{S}$
— uranique	= sulf-ate uranique....	$\bar{Ur}$	$\dddot{S}^3$
— cuivreux	= sulf-ate cuivreux	$\dot{\bar{Cu}}$	$\dddot{S}$
— cuivrique	= sulf-ate cuivrique ...	$\dot{Cu}$	$\dddot{S}$
— ferreux	= sulf-ate ferreux......	$\dot{Fe}$	$\dddot{S}$
— ferrique	= sulf-ate ferrique.....	$\bar{Fe}$	$\dddot{S}^3$
— manganeux	= sulf-ate manganeux..	$\dot{Mn}$	$\dddot{S}$
— manganique	= sulf-ate manganique .	$\bar{Mn}$	$\dddot{S}^3$
— cobaltique	= sulf-ate cobaltique...	$\dot{Co}$	$\dddot{S}$
— sus-osmieux	= sulf-ate sus-osmieux.	$\bar{Os}$	$\dddot{S}^3$

Si l'on substitue à la syllabe *sulf*, du mot générique *sulfate*, les syllabes suivantes : *phosph*, *arséni*, *chrôm*, *nitr*, *chlor*, *hyper-chlor*, *brôm*, *iod*, *mangan*, *molybd*, *tungst*, *hypo-sulf*, *carbon*, *bor*, des acides phosphorique, arsénique, chrômique, nitrique, chlorique, hyper-chlorique, brômique, iodique, manganique, molybdique, tungstique, hypo-sulfurique, carbonique, borique; les nouveaux sels prendront les noms génériques de

phosphates, *arséniates*, *chrômates*, *nitrates*, *chlorates*, *hyper-chlorates*, *brômates*, *iodates*, *manganates*, *molybdates*, *tungstates*, *hypo-sulfates*, *carbonates*, *borates*.	barytique. calcique. argentique. plombique. uraneux. uranique. cuivreux. cuivrique. ferreux. ferrique. manganeux. manganique. cobaltique. sus-osmieux.

En nous occupant des composés binaires du premier ordre, nous avons vu que les corps simples peuvent se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène. Cette propriété se retrouve encore dans les combinaisons qui en résultent : aussi voyons-nous un acide se combiner en plusieurs proportions avec un oxyde, ou l'inverse, c'est-à-dire un oxyde se combiner avec un acide en diverses proportions. De ces combinaisons résultent des sels très-différents par leurs propriétés, quoique formés par un même acide et une même base.

Quand il s'agit de les désigner, il ne faut pas perdre de vue:

1° Que tantôt le sel est formé par 1 équivalent d'acide[1] et 1 éq. d'oxyde ou de base, et qu'alors on rentre dans les exemples précédents sans aucune modification;

2° Que d'autres fois le sel est formé par 1 éq. de base, et $1\frac{1}{2}$, 2 et 4 éq. d'acide;

3° Et qu'enfin le sel peut être formé par 2 éq. d'acide, et $1\frac{1}{2}$, 2, 3 et 4 éq. de base.

Le tableau suivant fera voir comment M. Berzélius est parvenu à vaincre ces difficultés et à exprimer, par l'addition d'une particule seulement, la véritable nature des sels.

Choisissons d'abord pour exemples l'acide phosphorique et la chaux, qui se combinent en cinq proportions :

Cas où la base se multiplie.

1 éq. acide phosph. + 1 éq. oxyde calciq. = phosphate calcique.
1 éq. acide phosph. + $1\frac{1}{2}$ éq. oxyde calciq. = phosphate sesqui-calciq.
1 éq. acide phosph. + 2 éq. oxyde calciq. = phosphate bi-calcique.

Cas où l'acide se multiplie.

1 éq. acide phosph. + 1 éq. oxyde calciq. = phosphate calcique.
$1\frac{1}{2}$ éq. acide phosph. + 1 éq. oxyde calciq. = sesqui-phosphate calciq.
2 éq. acide phosph. + 1 éq. oxyde calciq. = bi-phosphate calcique.

On conçoit qu'avec le secours de ces particules placées avant le nom générique ou avant le nom spécifique, on peut toujours indiquer la quantité d'acide ou de base qui entre dans un sel. Il y a, par exemple, trois combinaisons d'acide acétique avec l'oxyde plombique: la première, de 1 éq. d'acide et de 1 éq. de base; la seconde, de 1 éq. d'acide et de 3 éq. de base, et la troisième, de 1 éq. d'acide et de 6 éq. de base. Le même

[1] Voyez *Lois de combinaisons des corps.*

acide forme avec l'oxyde cuivrique cinq combinaisons : l'une formée de 1 éq. d'acide et de 1 éq. de base; la seconde, de 1 éq. d'acide et de $1\frac{1}{2}$ éq. de base; la troisième, de 1 éq. d'acide et de 2 éq. de base; la quatrième, de 1 éq. d'acide et de 3 éq. de base; la cinquième, de 1 éq. d'acide et de 48 éq. de base.

On peut désigner toutes ces combinaisons de l'acide acétique de la manière suivante :

Combinaisons de l'oxyde plombique et de l'acide acétique.

Acétate plombique,
— tri-plombique,
— sex-plombique.

Combinaisons de l'oxyde cuivrique et de l'acide acétique.

Acétate cuivrique,
— sesqui-cuivrique,
— bi-cuivrique,
— tri-cuivrique,
— per-cuivrique.

L'acide sulfurique se combine en deux proportions avec la potasse. L'une de ces combinaisons est formée de 1 éq. d'acide et de 1 éq. de base, et l'autre de 2 éq. d'acide et de 1 éq. de base. Ces deux composés sont désignés comme suit :

Sulfate potassique,
Bi-sulfate potassique.

C.

COMPOSÉS BINAIRES DU TROISIÈME ORDRE.

8. Les composés du second ordre, ayant encore une tendance à former des combinaisons, peuvent s'unir entre eux et constituer de nouveaux composés connus

anciennement sous le nom de *sels doubles*, et que M. Berzélius appelle *composés binaires du troisième ordre*.

CORPS SIMPLES.	COMPOSÉS BINAIRES du 1er ordre.	du 2e ordre.	du 3e ordre.
Oxygène... Sodium....	Oxyde sodique. $\dot{Na}$	Sulfate sodique. $\dot{Na}\,\dddot{S}$	Sulfate aluminico-sodique. $\dot{K}\dddot{S}+\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3$
Soufre..... Oxygène...	Acide sulfurique. $\dddot{S}$		
Aluminium Oxygène...	Oxyde aluminique. $\dddot{\bar{Al}}$	Sulfate aluminique. $\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3$	
Soufre..... Oxygène...	Acide sulfurique. $\dddot{S}$		

D.

COMPOSÉS BINAIRES DU QUATRIÈME ORDRE.

9. L'union avec l'eau des sels doubles ou des composés binaires du troisième ordre donne naissance aux *combinaisons binaires du quatrième ordre* de M. Berzélius.

CORPS SIMPLES.	COMPOSÉS BINAIRES du 1er ordre.	du 2e ordre.	du 3e ordre	du 4e ordre.
Oxygène... Potassium .	Oxyde potassique. $\dot{K}$	Sulfate potassique $\dot{K}\,\dddot{S}$	Sulfate aluminico-potassique $\dot{K}\dddot{S}\dddot{\bar{Al}}\dddot{S}^3$	+Eau (Aq) 24 H^2O
Soufre..... Oxygène...	Acide sulfurique. $\dddot{S}$			
Aluminium Oxygène...	Oxyde aluminiqne. $\dddot{\bar{Al}}$	Sulfate aluminique. $\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3$		
Soufre..... Oxygène...	Acide sulfurique. $\dddot{S}^3$			
Cuivre.... Oxygène...	Oxyde cuivrique. $\dot{Cu}$	Sulfate cuivrique.	Sulfate caprico-potassique $\dot{K}\dddot{S}\dot{Cu}\dddot{S}$	+Eau (Aq)
Soufre..... Oxygène...	Acide sulfurique. $\dddot{S}$			
Potassium . Oxygène...	Oxyide potassique. $\dot{K}$	Sulfate potassique.		
Soufre..... Oxygène...	Acide sulfurique. $\dddot{S}$			

CHAPITRE II.

NOMENCLATURE DES COMPOSÉS NE RENFERMANT PAS D'OXYGÈNE.

10. On ne connaît pas jusqu'à ce jour de combinaisons avec l'oxygène plus compliquées que celles du quatrième ordre, que nous venons de passer en revue : aussi ne nous reste-t-il plus qu'à étudier les règles de la nomenclature des composés qui ne renferment point d'oxygène.

Nous avons dit plus haut que la nomenclature chimique avait été créée à une époque où l'on croyait que l'oxygène était le seul corps capable d'imprimer, en se combinant avec d'autres corps, un caractère basique ou acide à ses compos s. Aussi les combinaisons nombreuses dans lesquelles l'oxygène n'entre pas comme principe constituant, furent-elles désignées d'une manière générale par la terminaison *ure*, ajoutée assez arbitrairement au nom de l'un des éléments qui entrait dans une combinaison, et que l'on faisait suivre du nom de l'autre corps. C'est ainsi qu'on disait *sulfure de phosphore*, *sulfure de carbone*, *proto-chlorure de phosphore*, *deuto-chlorure de phosphore*, etc.

Les expériences de plusieurs chimistes distingués, entre autres celles de MM. Gay-Lussac et Berzélius, ont démontré depuis que le chlore, le brôme, l'iode, etc., peuvent, aussi bien que l'oxygène, donner naissance à des composés binaires du premier ordre, faisant fonction de bases ou d'acides. Il a donc fallu trouver des règles pour exprimer la nature de ces différents com-

posés et le rôle qu'ils peuvent jouer dans les com
sons dont ils font partie.

M. Berzélius, à qui nous devons ces règles, a
les corps qui résultent de l'union du chlore, du
du brôme, etc., en composés binaires du pre
deuxième et troisième ordre. Les principes qu
dirigé dans les dénominations des divers com
cadrent bien avec ceux qui ont présidé à la nom
ture des composés oxydés.

Composés binaires du premier ordre formés par de
électro-négatifs autres que l'oxygène.

11. Comme il n'a pas été possible de faire de d
tions correspondantes à celles des suroxydes, o
attaché seulement à distinguer les combinaions s
portant à la manière des oxacides, de celles qui
le rôle de base. Pour la dénomination des pren
on s'est servi du nom du corps électro-négatif te
en *ide*, et on en a fait un nom générique auq
a ajouté le nom spécifique affecté d'une termi
correspondante à celle du degré d'oxydation. Po
signer les combinaisons se comportant comme de
bases, on s'est encore servi du nom du corps él
négatif pour en faire le nom générique; mais a
d'affecter ce dernier de la terminaison *ide*, on l
a donné une en *ure*. Quant à l'application du
spécifique, on suit les mêmes règles que dans l
précédent.

Pour savoir le rôle que joue une combinaiso
renfermant pas d'oxygène, il suffit de se rappeler
toute combinaison correspondante à un oxacide
elle-même fonction d'acide, et que celle qui corres
à un oxybase fera aussi de son côté fonction de ba

COMPOSÉS LE BRÔME.	FORMULES.	NOMS DES COMPOSÉS FORMÉS PAR L'IODE.
assique.	$K\,I^2$	Iodure potassique.
nganeux.	$Mn\,I^2$	— manganeux.
nganique.	$Mn^2\,I^6$	— manganique.
. . . .	. . .	. . . .
nganique.	$Mn\,I^6$	Iodide manganique.
. . . .	. . .	. . . .
ômique.	$Cr^2\,I^6$	Iodure chrômique.
ômique.	$Cr\,I^6$	Iodide chrômique.
sphoreux.	$P^2\,I^6$	— phosphoreux.
sphorique.	$P^2\,I^{10}$	— phosphorique.
vreux.	$\overline{Cu}\,I^2$	Iodure cuivreux.
vrique.	$Cu\,I^2$	— cuivrique.
. . . .	. . .	. . . .
mbique.	$Pb\,I^2$	Iodure plombique.
. . . .	. . .	. . . .
. . . .	. . .	. . . .
énieux.	$As^2\,I^6$	Iodide arsénieux.
énique.	$As^2\,I^{10}$	— arsénique.
gstique.	$W\,I^4$	Iodure tungstique.
gstique.	$W\,I^6$	Iodide tungstique.
drique.	$H^2\,I^2$	— hydrique.

Les mots *combinaisons correspondantes* entraînent, comme conséquence, une ressemblance dans les propriétés et, j'ajouterai, une analogie dans la composition. Si l'on veut se faire une idée de l'analogie de composition, qu'on se représente une combinaison AB, dans laquelle A est constant et B susceptible d'être remplacé par d'autres corps, et l'on verra que les substitutions de B ne se font que d'après certaines règles.

Ainsi, B étant = à 1 volume d'oxygène, si celui-ci disparaît, il ne pourra être remplacé que :

par 1 vol. de soufre,
ou par 1 vol. de sélénium,
— 1 vol. de tellure,
— 2 vol. de fluor,
— 2 vol. de chlore,
— 2 vol. de brôme,
— 2 vol. d'iode.

En un mot, B, d'une combinaison quelconque, appartenant à la classe des amphides, et venant à être remplacé par un corps haloïde, celui-ci, en se substituant dans la combinaison, doublera toujours le volume du corps amphide qu'il représente. L'inverse aurait lieu si B appartenait aux corps haloïdes, et si on lui substituait un corps amphide; ce dernier entrerait dans la combinaison pour un volume égal à la moitié de celui du corps haloïde qu'il remplace.

Au moyen du tableau suivant, dans lequel on fait figurer un grand nombre de composés oxydés pour point de comparaison, il sera facile de suivre les applications des règles que nous avons énoncées plus haut, sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans d'autres détails. (Voyez le tableau *A*.)

Combinaisons binaires du second ordre, ou sels formés par des corps électro-négatifs autres que l'oxygène.

12. Pour exprimer ces composés salins, on prend le composé électro-négatif ou l'acide, auquel on change la terminaison *ide* en *o*.

Exemple. *Sulfide, sulfo; chloride, chloro; telluride, telluro;* et on fait suivre ces mots du nom du radical de l'acide, ainsi que de celui de la base, avec des terminaisons correspondantes à la composition des éléments.

EXEMPLE.

Chloride phosphorique. Chlorure potassique ...	= Chloro-phosphate potassique.
Sulfide arsénique ..... Sulfure sodique.......	= Sulfo-arséniate sodique.
Sélénide arsénieux .... Séléniure barytique ...	= Sélénio-arsénite barytique.
Telluride tungstique... Tellurure potassique...	= Telluro tungstate potassique.
Sulfide hydrique ...... Sulfure calcique	= Sulf-hydrate calcique.

Dans ces combinaisons nous remarquons que l'élément électro-négatif est le même dans l'acide et dans la base. Il peut cependant en être autrement, car nous voyons des oxybases s'unir avec des sulfides, des sulfobases avec des tellurides et des iodures avec des chlorides. Il était donc essentiel qu'il y eût des règles pour désigner des combinaisons de ce genre; et M. Berzélius en a établi une qui consiste à faire précéder le nom de la base par celui de l'élément électro-négatif qui la constitue.

EXEMPLE.

Sulfide antimonique ... Oxyde potassique	= Sulf-antimoniate oxi-potassique.

Sulfide arsénieux...... Oxyde plombique.....	= Sulf-arsénite oxy-plombique.
Sulfide carbonique.... Oxyde sodique........	= Sulfo-carbonate oxy-sodique.
Fluoride chrômique... Chlorure potassique...	= Fluo-chrômate chloro-potassique.

13. Après avoir passé en revue toutes les combinaisons des corps, nous allons parler des composés pour lesquels on a cru pouvoir se permettre quelques écarts dans l'application des principes de la nomenclature.

Les métaux forment entre eux des combinaisons, tout aussi bien que d'autres corps. Mais, comme leurs propriétés sont peu changées par là, on est convenu de les caractériser par le nom générique d'*alliage*. Aussi dit-on *alliage d'étain et de plomb*, *alliage de cuivre et d'étain*, pour indiquer la combinaison du plomb avec l'étain et de l'étain avec le cuivre. Lorsque le mercure fait partie de la combinaison, on supprime le mot d'*alliage* pour y substituer celui d'*amalgame*, et l'on dit *amalgame de potassium*, *amalgame de bismuth et de cuivre*, *amalgame d'or et d'argent*, etc.

Il existe deux combinaisons du nitrogène : l'une avec le charbon, l'autre avec l'hydrogène, qui ne peuvent recevoir l'application des règles de la nomenclature chimique, parce que les propriétés de ces composés n'ont que très-peu de rapport avec les combinaisons du même ordre. Celle du nitrogène et du charbon, qu'on aurait dû appeler, d'après les règles exposées plus haut, *nitrure carbonique*, a reçu le nom d'un corps simple (*cyanogène*), parce qu'il forme avec les corps des combinaisons qui correspondent toutes avec celles qu'on obtient avec le chlore, le brôme et l'iode.

La combinaison de l'hydrogène et du nitrogène, au lieu de recevoir le nom de *nitrure hydrique*, a été

appelée *ammoniaque*, parce que ce corps se compo à la manière des bases salifiables puissantes, et qu nom composé se serait prêté trop difficilement à formation des sels nombreux dont il fait partie.

En comparant les sels potassique et sodique avec le correspondants formés par l'ammoniaque, on est fra de la grande analogie qui existe entre eux : elle est t que si l'on ne connaissait la nature de l'ammoniaq on pourrait croire qu'elle est formée par un métal à l'oxygène. Afin de conserver cette analogie, quoi l'ammoniaque soit un corps composé, M. Berzéliu admis l'existence d'un métal composé, l'*ammoniu* qui devient alors comparable au potassium et au dium; en sorte que, pour exprimer ses combinais avec les métalloïdes, on dit *sulfure ammonique* et *c rure ammonique*, comme l'on dit *sulfure potassique chlorure potassique*.

L'hypothèse de l'existence de l'*ammonium* n'est pas pourvue de toute vraisemblance; car, chaque fois q nous présentons l'ammoniaque ($H^6 N^2$) à H^2, qui naissant en présence du mercure, il se forme consta ment le composé $H^8 N^2$, lequel a les caractères physiq d'un métal, puisqu'il se dissout dans le mercure et solidifie en constituant avec lui un véritable amalgam D'une autre part, M. Berzélius ayant remarqué q parmi les acides ceux formés par l'hydrogène sont seuls capables de s'unir immédiatement à l'ammoni que, et que les autres, les oxacides, ne peuvent se com biner à cette base qu'autant qu'une certaine quanti d'eau ($H^2 O$) fait partie de la combinaison, ce chimis en a pu conclure, sans s'écarter des faits, 1° que lor qu'un hydracide se combine avec l'ammoniaque, l deux volumes d'hydrogène qui lui appartiennent s'uni sent à l'ammoniaque pour constituer l'ammonium,

URE DES

DANS LAQUELL E CHANGEMENT DE CONSTITUTION.

NOMS DES CORPS SIMPLE	NAIRES RDRE.	FORMULES.
Chlore . . Hydrogène — Nitrogène . Hydrogène	mmoniaque ou 'ammoniaque .	$Cl^2 H^2, N^2 H^6$
Cyanogène Hydrogène — Nitrogène . Hydrogène	mmoniaque ou ammoniaque. .	$Cy^2 H^2, N^2 H^6$
Soufre. . . Hydrogène — Nitrogène . Hydrogène	nmoniaque ou nmoniaque . .	$S H^2, N^2 H^6$
Sélénium . Hydrogène — Nitrogène . Hydrogène	mmoniaque ou ammoniaque .	$Se H^2, N^2 H^6$
Oxygène. . Soufre. . . — Nitrogène . Hydrogène	que	$\dddot{S}, N^2 H^6 + Aq$
Oxygène. . Nitrogène . — Nitrogène . Hydrogène	que	$\dddot{N}, N^2 H^6 + Aq$

que le corps électro-négatif de l'hydracide continue à jouer ce rôle par rapport au métal composé, l'ammonium, qui prend naissance; 2° qu'un oxacide ne peut se combiner à l'ammoniaque que moyennant 1 éq. d'eau, celle-ci se décomposant en 2 vol. d'hydrogène, qui entre en combinaison avec l'ammoniaque pour constituer l'ammonium, et en 1 vol. d'oxygène nécessaire pour former l'oxide de ce métal composé.

Les équations suivantes donnent une idée de la manière dont M. Berzélius envisage ces combinaisons :

$H^2O + H^6N^2 = (H^8N^2) + O$ = Oxyde ammonique.
$H^2S + H^6N^2 = (H^8N^2) + S$ = Sulfure —
$H^2Se + H^6N^2 = (H^8N^2) + Se$ = Séléniure —
$H^2Te + H^6N^2 = (H^8N^2) + Te$ = Tellurure —
$H^2Fl^2 + H^6N^2 = (H^8N^2) + Fl^2$ = Fluorure —
$H^2Cl^2 + H^6N^2 = (H^8N^2) + Cl^2$ = Chlorure —
$H^2Br^2 + H^6N^2 = (H^8N^2) + Br^2$ = Brômure —
$H^2I^2 + H^6N^2 = (H^8N^2) + I^2$ = Iodure —
$H^2Cy^2 + H^6N^2 = (H^8N^2) + Cy^2$ = Cyanure —
$\dddot{S}\,H^2O + H^6N^2 = (H^8N^2)O + \dddot{S}$ = Sulfate —
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\,H^2O + H^6N^2 = (H^8N^2)O + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ = Nitrate —
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Cl}}\,H^2O + H^6N^2 = (H^8N^2)O + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Cl}}$ = Chlorate —

Tous les chimistes ne partagent pas les idées de M. Berzélius sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les acides, et par suite ne se servent des mêmes règles que lui pour la dénomination de ces composés. Nous croyons donc devoir indiquer dans le tableau suivant les différentes manières d'exprimer les combinaisons ammoniacales. (Voyez le tableau *B.*)

Il y a deux manières d'interpréter les combinaisons que forment les hydracides avec les oxybases, et par

conséquent il doit y avoir aussi deux manière
représenter par la nomenclature.

Quelques chimistes admettent qu'un hydrac
peut se trouver en présence d'un oxybase sans
ait destruction de l'acide et de l'oxyde, qu'il y
jours formation d'eau aux dépens de l'hydrogè
l'hydracide et de l'oxygène de l'oxyde, et que le
électro-négatif de l'hydracide s'unit au métal de l'
pour former un composé binaire qui se dissout
l'eau s'il y est soluble, ou se précipite s'il est
luble.

Appuyons de quelques exemples cette manière
voir :

$$H^2S + K\,O = \begin{cases} H^2O = \text{eau.} \\ SK = \text{sulfure potassique soluble.} \end{cases}$$

$$H^2Cl^2 + Ba\,O = \begin{cases} H^2O = \text{eau.} \\ Cl^2Ba = \text{chlorure baritique soluble.} \end{cases}$$

$$H^2I^2 + Fe\,O = \begin{cases} H^2O = \text{eau.} \\ I^2Fe = \text{iodure ferreux soluble.} \end{cases}$$

$$H^2S + Pb\,O = \begin{cases} H^2O = \text{eau} \\ PbS = \text{sulfure plombique insoluble.} \end{cases}$$

$$H^2Cl^2 + AgO = \begin{cases} H^2O = \text{eau.} \\ AgCl^2 = \text{chlorure argentique insoluble.} \end{cases}$$

D'autres chimistes supposent que les hydracides se combinent avec les oxybases, et donnent naissance à des sels.

Nous mettrons dans le tableau suivant quelques exemples de ces deux hypothèses, afin qu'il soit possible de saisir la valeur des termes que l'on emploie pour désigner ces différentes combinaisons. (Voyez le tableau *C*.)

14. *Les corps d'origine organique* n'ont pas encore reçu l'application des règles de la nomenclature chimique.

PAR
ASES.

DANS LAQUELL

IS SIMPLES.	FORMU
e	C
ogène .	F
ne . .	C
m . . .	B
e . . .	B
ogène .	F
ène .	C
anèse .	M
. . . .	I
ogène .	F
ène . .	C
. . . .	F
ogèue .	C
rogène .	F
ène .	C
nésium .	M
re . . .	S
rogène .	F
gène .	S
ssium .	F
nium .	S
lrogène .	
ygène .	
dium .	

SANS DÉCOMPOSITION PRÉALABLE.

ÉS BINAIRES COND ORDRE.	FORMULES.
ate de baryte ou ate de baryte. . . .	$Cl^2 H^2, \dot{B}a$
te de protoxyde de ou brôm-hydrate de de manganèse. .	$Br^2 H^2, \dot{M}n$
peroxyde de fer ou e de peroxyde de fer.	$I^6 H^6 \dddot{F}e$
te de magnésie ou te de magnésie. . .	$Cy^2 H^2, \dot{M}g$
de potasse ou sulf- potasse.	$S H^2, \dot{K}$
te de soude ou sélen- soude.	$Se H^2, \dot{N}a$



Cependant, puisque leurs propriétés ne permettent pas de les confondre entre eux, les uns se comportant comme des acides, les autres comme des bases, et d'autres enfin ne jouant aucun de ces rôles, et que, considérés sous le point de vue de leur composition, le rapport entre les éléments est variable, il serait urgent qu'il y eût des mots ou des signes qui pussent constamment rappeler la différence qui existe dans leur composition, pour écarter ainsi la possibilité de confondre des produits dissemblables, ou d'en séparer d'autres qui ont la plus grande analogie. On a bien donné le nom générique d'*acide* aux composés qui peuvent se combiner aux bases pour former des sels; mais les noms spécifiques, au lieu d'indiquer la nature du radical et un certain rapport entre les éléments, comme dans les acides inorganiques (exemple : acide sulfureux, acide sulfurique), ne signifient rien du tout; ils rappellent seulement, par exemple pour l'acide tartrique, que cet acide a été retiré du tartre, que l'acide benzoïque a été retiré du benjoin, l'acide oxalique de l'oxalis acœto-sella. Il y a même des inconvénients dans l'emploi de ces dénominations, puisqu'elles peuvent faire croire que les acides qu'elles spécifient ne s'extraient que des produits dont ils tirent leur nom. On pourrait s'imaginer que l'acide oxalique ne se retire que des plantes appartenant au genre *oxalis*, l'acide benzoïque du benjoin, etc., tandis que l'on trouve l'acide oxalique dans les organes de plusieurs plantes appartenant à des genres différents, et que l'acide benzoïque se trouve dans plusieurs matières, dont les unes ont de l'analogie et les autres peu ou point de ressemblance avec le benjoin.

Si depuis quelques années on a considérablement augmenté le catalogue des acides organiques, sans s'assurer si ces prétendus acides ne sont pas simplement

des modifications d'autres acides généralemen dus dans l'organisme des êtres, n'est-ce poi que quelques esprits auront supposé, pour l taux par exemple, que dans chaque genre de on devait trouver un acide correspondant au végétal?

La nomenclature des bases salifiables organi également imparfaite, car il n'y a point de noı riques adoptés pour caractériser ce groupe (posés.

On ne peut pas même dire que cette omissio réparée par la terminaison féminine du nom sp celui-ci ayant encore été mal à propos calqué s de la substance d'où on extrait la base salifiab

On dit	*quinine*,	qui rappelle	quinquina;
—	*cinchonine*,	—	cinchona;
—	*strychnine*,	—	strychnos;
—	*brucine*,	—	brucæa;
—	*vératrine*,	—	veratrum;
—	*atropine*,	—	atropa;
—	*delphine*,	—	delphinium.

Ces dénominations auraient encore quelqu si l'on ne donnait pas des terminaisons fém d'autres corps qui sont loin de jouer le rôle (salifiables.

Par exemple, la mannite, la pectine, la c la stéarine, l'oléine, l'amidine, l'orcine, etc.; une foule de corps du même genre avec d'autr naisons féminines en *ase*, *ese*, *ise*, *one*, *ose* et

Quant à beaucoup d'autres corps dont le r pas connu, les auteurs qui les ont examinés première fois leur ont donné des noms arbitra

Nous croyons donc qu'il faut de toute nécess

...ÉTIQUE. (Page 29.)

Ox	· · $\ddot{Bo}\,\dot{Hg}$	
Me		
Ox		
Sil		
Ox	· · $\dddot{Si}^{3}\,\dddot{Al}$	Silicate aluminico-potassique.
Alu		
Ox		
Sil		
Ox	· · $\dddot{Si}\,\dot{K}$	
Po		
Ox		
Ch		
Ox	$\dddot{Cr}\,\dot{K}$	
Pot		
Ox		
Mo		
Ox	· · $\dddot{Mo}\,\dot{Fe}$	
Fer		
Ox		
Tu		
Ox	· · $\dddot{W}\,\dot{Ca}$	
Cal		

...te
...nique.

E.

…POSÉS BINAIRES DU SECOND ORDRE.	FORMULE.	COMPOSÉS BINAIRES DU TROISIÈME ORDRE.
…i-arséniate plombi-…e.	$\overset{\equiv=}{As}\ \overline{Pb}^2$	
…i-carbonate cuivriq.	$\overset{=}{C}\overline{Cu}$	
…ri-arsénite sodique.	$\overset{+++}{As}\ \overset{+}{Na}^2$	
…ri-tungstate magné-…ue.	$\overset{+++}{W}\ \overset{+}{Mg}$	

une nomenclature des produits organiques d'après les principes énoncés par Lavoisier[1].

Pour faciliter aux élèves l'étude de la nomenclature chimique, dont les principes résument pour ainsi dire toute la chimie inorganique, nous avons fait un tableau analytique et synthétique, d'après lequel on pourra passer des éléments aux corps composés, et réciproquement des corps composés aux éléments. (Voyez le tableau *D*.)

Dans ce tableau nous avons eu pour but d'indiquer la dénomination de tous les composés, soit réels, soit imaginaires, que l'on voudrait former par l'union de deux ou plusieurs corps entre eux.

[1] La découverte d'une loi qui paraît régir la composition des matières organiques, nous a engagé à nous occuper d'un travail de ce genre, que nous avons l'espoir de soumettre bientôt à la critique des chimistes éclairés.

CHAPITRE III.

LOIS DE COMBINAISON DES CORPS.

15. Lorsque l'on met deux ou plusieurs corps en contact, on dit qu'*il y a* ou qu'*il n'y a pas combinaison.* Ce dernier mot signifiant l'union intime par laquelle deux ou plusieurs corps se joignent pour en former un nouveau, nous aurons à examiner, 1° si les combinaisons se font en toutes proportions ou si elles ont des limites; 2° s'il y a des conditions particulières pour que la combinaison entre les corps puisse s'opérer, et, dans ce cas, quelles sont ces conditions.

Pour traiter ces questions, nous allons interroger les faits, qui, mieux que toutes les considérations auxquelles nous pourrions nous livrer, nous guideront dans la manière de les résoudre.

Les combinaisons des corps se font-elles en toutes proportions ?

16. Non. Grâce aux efforts réunis de plusieurs chimistes distingués, nous possédons des méthodes d'analyse si précises, qu'elles nous permettent de démontrer que les combinaisons sont *définies.* Ainsi, quand on analyse l'eau d'une localité quelconque, avec la précaution de la dégager des matières étrangères qui peuvent y être mêlées, elle se trouve toujours invariablement formée
de . . . . 88,90 oxygène,
et de . . . . 11,10 hydrogène.
100

De même, en soumettant à l'analyse de la rouille convenablement desséchée, ainsi que de l'oxyde plombique et de l'acide sulfurique, etc., on trouve que leurs éléments se combinent toujours en proportions définies, et que la rouille est constamment formée

de . . . . 69,34 de fer,
et de . . . . 30,66 d'oxygène;
100

l'oxyde plombique de 92,83 de plomb,
et de . . . . 7,17 d'oxygène;
100

l'acide sulfurique de . . 40,14 de soufre,
et de . . . . 59,86 d'oxygène.
100

Nous pouvons reconnaître par ces exemples la loi des combinaisons définies.

Lorsqu'un même corps s'unit en plusieurs proportions avec un autre corps, les combinaisons sont-elles encore définies et limitées à un certain nombre de composés?

17. Beaucoup de chimistes pensent que les composés entre deux corps ne sont pas nombreux, et que même ils sont en très-petit nombre. Berthollet avait une opinion différente, car il admettait que le pouvoir qu'ont deux corps de se combiner, avait un maximum et un minimum, et qu'entre ces deux extrêmes, les corps pouvaient en quelque sorte s'unir en toutes proportions, pourvu que les circonstances physiques ne vinssent pas déterminer un changement d'état capable de restreindre ce pouvoir. Nous aurons l'occasion de traiter cette question, en étudiant les causes qui doivent

limiter ou étendre le pouvoir dont jouissent les corps pour former des combinaisons.

L'expérience nous démontre que, dans toutes les combinaisons entre deux corps, qu'ils appartiennent soit à ceux que nous considérons comme simples, soit aux composés binaires du premier, deuxième et troisième ordre, il y a toujours disposition entre ces deux corps à la formation de plusieurs composés. La combinaison s'effectue de telle manière, que la quantité de l'un des corps étant constante, l'autre se multiplie presque toujours par un nombre entier. Le corps dont la quantité est multipliée, est en général celui dont l'énergie (—) est la plus grande, ainsi que les exemples suivants le prouvent.

345	gr. de mang.	+	100	gr. d'oxygène	=	oxyde manganeux.
345	—	+	150	—	=	oxyde manganique.
345	—	+	200	—	=	suroxyde manganique.
345	—	+	300	—	=	acide manganique.
345	—	+	350	—	=	acide hyper-manganiq.
339	gr. de fer	+	100	gr. d'oxygène	=	oxyde ferreux.
339	—	+	150	—	=	oxyde ferrique.
339	—	+	442	gr. de chlore	=	chlorure ferreux.
339	—	+	663	—	=	chlorure ferrique.
339	—	+	201	gr. de souf.	=	sulfure ferreux.
339	—	+	250	—	=	sesqui-sulfure.
339	—	+	402	—	=	bi-sulfure.
201	gr. de souf.	+	100	gr. d'oxygène	=	acide hypo-sulfureux.
201	—	+	200	—	=	acide sulfureux.
201	—	+	250	—	=	acide hypo-sulfurique.
201	—	+	300	—	=	acide sulfurique.
589	gr. de pot.	+	501	gr. d'ac. sulf.	=	sulfate potassique.
589	—	+	1002	—	=	bi-sulfate potassique.
589	—	+	276	gr. d'ac. carb.	=	carbonate potassique.
589	—	+	552	—	=	bi-carbonate potassiq.
589	—	+	452	gr. d'ac. ox.	=	oxalate potassique.
589	—	+	904	—	=	bi-oxalate potassique.

. de pot.	+ 808 gr. d'ac. ox.	=	quadroxalate potassiq.
—	+ 652 gr. d'ac. chr.	=	chrômate potassique.
—	+ 1304 —	=	bi-chrômate potassiq.
—	+ 437 gr. d'ac. bor.	=	borate potassique.
—	+ 874 —	=	bi-borate potassique.

ns ces combinaisons nous n'avons envisagé la ma-
que sous son point de vue pondérable, en faisant
action de l'état physique qu'elle affecte. Mais lors-
e se présente à nous sous forme de fluide élasti-
nous pouvons encore, comme l'a fait M. Gay-
ic, démontrer que les combinaisons sont définies,
'elles se font en proportions multiples.

nsi, dans des circonstances physiques égales :

hydrogène	+ 1 vol. oxygène	=	2 vol. vapeur d'eau.
—	+ 2 —	=	eau oxygénée.
—	+ 1 vol. nitrogène	=	2 vol. gaz ammon.
nitrogène	+ 1 vol. oxygène	=	2 vol. ox. nitreux.
—	+ 2 —	=	4 vol. ox. nitriq.
—	+ 3 —	=	acide nitreux.
—	+ 4 —	=	vapeur nitreuse.
—	+ 5 —	=	acide nitrique.
hydrogène	+ 2 vol. chlore	=	4 v. ac. chlor. hyd.
gaz chlor. hyd.	+ 2 vol. gaz ammoniac	=	chlorure ammoniq.
gaz ammoniq.	+ 1 vol. ac. carboniq.	=	carbon[te] ammoniq.
—	+ 2 —	=	bi-carb[te] ammoniq.

rapports constants que nous avons observés
les corps qui concourent à une combinaison, soit
aient été déterminés par des pesées, soit qu'on
esuré les éléments à l'état gazeux, nous prouvent
plus évidemment encore que les combinaisons des
sont définies, et qu'en outre, s'il y a plusieurs
osés, ceux-ci se forment d'après une loi, dont
ence a en effet été démontrée par les travaux de
urs chimistes, et entre autres par ceux de Wo-

laston. Elle a reçu le nom de *loi des combinaisons multiples* (deuxième loi).

18. On reconnaît encore en chimie une troisième loi, non moins importante, qui, selon nous, ne doit être que la conséquence des deux premières (*loi des combinaisons définies et loi des combinaisons multiples*). Si nous traitons 589 gr. d'oxyde potassique par le chlore, il y a 100 gr. d'oxygène mis en liberté et 442 de chlore, qui s'unissent à 489 gr. de potassium, pour former du chlorure potassique. De même, si nous prenons 865 gr. carbonate potassique pour les traiter par l'acide sulfurique, jusqu'à saturation, il y a 276 gr. d'acide carbonique dégagé et 501 gr. d'acide sulfurique, qui s'unissent à 589 gr. d'oxyde potassique, pour former du sulfate potassique. Maintenant, pour comprendre pourquoi les choses se passent ainsi, représentons-nous les corps simples doués d'une énergie différente, et rangeons-les sur une ligne suivant leur énergie respective; classons aussi, de cette manière, les composés binaires du premier ordre, afin de connaître leur force relative; et ceci établi, mettons dans des circonstances convenables un corps simple en présence d'un composé binaire du premier ordre. Comme nous venons de dire que les corps n'ont pas l'un pour l'autre une égale affinité, il en résulte que le corps ajouté pourra déplacer l'un ou l'autre des éléments du composé binaire, et se substituer dans la combinaison, en déplaçant le corps qui joue le même rôle que lui, mais avec une moindre énergie.

De ce que les combinaisons ont lieu en des proportions définies, et de ce que le composé soumis à l'expérience est aussi défini, il en résulte que le corps substitué ne doit entrer que pour une quantité déterminée dans la nouvelle combinaison, parce que celle-ci ne peut encore être que *définie*. Cette *quantité* d'un corps

qui sert à déplacer son analogue est ce que l'on appelle *l'équivalent de ce corps* ou *un équivalent chimique.* Nous devons ajouter qu'en raison des propriétés qu'ont les corps de s'unir en plusieurs proportions, l'*équivalent* pourra varier d'après les circonstances où la combinaison viendra à s'effectuer, parce que, comme nous le verrons plus tard, un changement de condition peut restreindre ou étendre le pouvoir qu'ont deux corps de former plusieurs combinaisons.

Si nous mettons en présence d'un sel, composé binaire du second ordre, un acide ou un oxyde, tellement choisis qu'il puisse, si c'est un acide, se substituer à celui qui existe dans le sel, ou bien, si c'est un oxyde, remplacer la base de ce sel, nous ferons les mêmes observations que lorsqu'il s'agissait d'un composé binaire du premier ordre mis en contact avec un corps simple; car, à égalité de condition, l'acide qui existe dans un sel venant à être déplacé, le sera toujours par des quantités de l'acide déplaçant, rigoureusement les mêmes. Les choses se passeront encore ainsi, si la base du sel vient à être déplacée par un oxyde ajouté au sel.

Nous pouvons encore nous servir d'une autre voie pour mettre en évidence le corollaire des lois de combinaison des corps en proportions déterminées et multiples (*équivalents chimiques*); la voici : si nous mettons l'oxygène en combinaison avec tous les autres éléments, de manière à former le composé le plus simple, nous verrons :

100 gr. d'oxyg.	se combiner	à une quantité	*b*	d'un corps B
—	—	—	*c*	C
—	—	—	*d*	D
—	—	—	*e*	E

100 gr. d'oxyg. se combiner	à une	quantité	*f* d'un corps	F
—	—	—	*g*	G
—	—	—	*h*	H
—	—	—	*i*	I
—	—	—	*k*	K
—	—	—	*l*	L
—	—	—	*m*	M

Ces quantités *b*, *c*, *d*, etc., déterminées par l'analyse ou par la syntèse[1], étant équivalentes à 100 gr. d'oxygène pris pour unité, le seront encore entre elles;

[1] Je suppose qu'on recherche par l'expérience quelles sont les quantités d'oxygène et d'hydrogène qui peuvent s'unir pour former de l'eau, on trouve qu'il faut 11gr,09 d'hydrogène et 88gr,91 d'oxygène pour former 100 grammes d'eau. En analysant l'eau, on est arrivé au même résultat. Pour connaître d'après ces données expérimentales l'équivalent de l'hydrogène, 100 gr. d'oxygène étant pris pour unité, il faut établir la proportion suivante :

88gr,91 d'oxygène : 11gr,09 d'hydrogène :: 100 : x

$x = \frac{11,09 \times 100}{88,91}$ = nombre proportionnel de l'hydrogène. . . 12gr,48

Nous trouvons que 100 parties d'oxyde plombique sont formées de 92,83 de plomb et de 7,17 d'oxygène.

Or, en établissant la proportion :

7gr,17 d'oxygène : 92gr,83 plomb :: 100 : x

$x = \frac{92,83 \times 100}{7,17}$ = nombre proportionnel du plomb. 1294gr,50

Nous trouvons de même que 100 gr. d'oxyde argentique contiennent 93gr,11 d'argent et 6gr,89 d'oxygène ; en sorte que d'après la proportion 6gr,89 d'oxygène: 93gr,11 d'argent :: 100 : x

$x = \frac{93,11 \times 100}{6,89}$ = nombre proportionnel de l'argent 1351gr,61

Enfin, 100 gr. d'oxyde nitreux sont formés de 63gr,90 nitrogène et de 36gr,10 d'oxygène, et par conséquent la proportion 36gr,10 d'oxygène : 63gr,90 nitrogène :: 100 : x, d'où

$x = \frac{63,90 \times 100}{36,10}$ = nombre proportionnel du nitrogène. . . . 177gr,04

D'après ces résultats, si B était de l'hydrogène, *b* représenterait une quantité d'hydrogène. . . . . = 12gr,48

Si C était le plomb, *c* représenterait une quantité de plomb = 1294gr,50

Si L était l'argent, *l* représenterait une quantité d'argent = 1351gr,61

Si M était le nitrogène, *m* représenterait une quantité de nitrogène . . . . = 177gr,01

en sorte que si l'on veut faire une combinaison BL correspondante à celle de B avec l'oxygène, il faudra précisément les quantités *b*, *l*; si de la même manière on voulait faire le composé GM, on devrait employer les quantités *g*, *m*.

Nous serions conduit à des résultats analogues, par des opérations semblables aux précédentes, si l'on employait pour unité tantôt un acide, en recherchant les quantités proportionnelles de chaque base nécessaires pour former des sels avec cet acide dans le rapport le plus simple entre les éléments qui les constituent, et tantôt, au contraire, si l'on employait une base pour unité, en établissant les quantités respectives de tous les acides; mais on n'a pas besoin d'effectuer toutes ces opérations, car le poids relatif des corps simples ayant été une fois déterminé, il suffit d'appliquer la loi des combinaisons multiples aux composés que peuvent produire deux ou plusieurs corps en s'unissant entre eux, pour connaître l'équivalent d'un corps composé, celui-ci est toujours représenté par la *somme des équivalents des composants*. On peut donc, en partant de l'oxygène, pris pour unité, dans les différentes combinaisons qu'il forme avec les corps simples, arriver à connaître le poids relatif des acides, des bases et des sels.

En étudiant les équivalents sous un autre point de vue, abstraction faite des poids et eu égard seulement aux rapports en volume en tant que les corps peuvent être gazéifiés, on s'aperçoit bientôt que 1 vol. d'un corps simple à l'état de gaz, peut être remplacé, à égalité de condition, par 1 ou 2 vol. d'un autre corps simple gazeux, et que 2 vol. d'un corps composé binaire, peuvent être remplacés par 2 ou 4 vol. d'un corps composé binaire; d'où il résulte qu'au lieu d'indiquer les équi-

valents des corps par des chiffres qui représentent des rapports pondérables, on pourrait, si tous les corps étaient gazeux ou gazéifiables, le faire plus facilement en exprimant ces rapports en volumes. Ainsi, au lieu de dire que 100 gr. d'oxygène équivalent à $12^{gr},48$ d'hydrogène, et à $177^{gr},04$ d'azote, à $442^{gr},65$ de chlore, à $201^{gr},16$ de soufre, on dirait tout simplement que, à égalité de température et de pression, 1 vol. d'oxygène est remplacé par 2 vol. d'hydrogène, ou par 2 vol. d'azote, ou par 2 vol. de chore, ou enfin par 1 vol. de soufre.

19. Les rapports simples observés dans toutes les combinaisons, ont conduit M. Dalton à créer une théorie d'après laquelle les corps perceptibles à nos sens seraient composés d'*atomes*, particules insécables, idéales, de la matière. Suivant cette théorie, l'atome d'un élément se combine, sans intermédiaire, avec 1, 2 ou 3 atomes d'un autre élément.

Plus tard, une hypothèse fort ingénieuse vint encore prêter appui à la théorie de Dalton. Les combinaisons gazeuses se faisant toutes dans un rapport simple, M. Ampère établit en principe que de mêmes volumes de gaz, à égalité de condition, devaient contenir un même nombre d'atomes; car la dilatation des gaz étant uniforme pour certaine limite de température, les atomes devaient se rapprocher ou s'éloigner uniformément. Partant de ce principe, il était aisé d'établir les poids relatifs des atomes, en prenant un corps simple gazeux pour unité, puisque ces poids devaient être entre eux comme les densités des atomes.

EXEMPLE.

1,1026 densité de l'oxygène : 0,976 densité du nitrogène :: 100 gr. d'oxygène : x, $x = \frac{0,976 \times 100}{1,1026} = 88,518$ = poids

relatif d'un volume de nitrogène, un égal volume d'oxygène, représenté par 100 grammes à égalité de condition.

Pour trouver le poids relatif d'un volume d'hydrogène, on établit la proportion :

1,1026 densité de l'oxygène : 0,0688 densité de l'hydrogène :: 100 gr. d'oxygène : x, et on trouve $x = \frac{0,0688 \times 100}{1,1026} =$ 6,2398 poids relatif d'un volume d'hydrogène.

Mais, comme il n'y a qu'un très-petit nombre de corps qui puissent être gazéifiés, il en résulte que, quand bien même l'hypothèse de M. Ampère serait juste, ce qui est loin d'être démontré, on ne pourrait déterminer le poids relatif que de quelques corps simples. Il a donc fallu que les physiciens et les chimistes se livrassent à d'autres considérations pour trouver le nombre d'atomes existant dans les corps, et par suite leurs poids relatifs.

MM. Dulong et Petit, en s'appuyant de la connaissance des chaleurs spécifiques des corps, qui, d'après eux, seraient les mêmes pour tous les atomes, ont été dans le cas de calculer les poids atomiques d'un assez grand nombre de corps. Il en est cependant quelques-uns dont les nombres sont si différents de ceux que l'on a pu établir en partant de considérations différentes de celles des chaleurs spécifiques, que quelques chimistes hésitent à les adopter.

De son côté, M. Mitscherlich a aussi cherché à évaluer le nombre relatif des atomes existant dans un corps, mais en partant de la supposition que les atomes ont une même forme cristalline, et qu'en conséquence l'assemblage d'un même nombre d'atomes dans une série de composés doit imprimer à ceux-ci une forme cristalline égale pour tous. M. Mitscherlich, ayant admis ce

principe, en a conclu que l'alumine, l'oxyde ferrique et l'oxyde chrômique, cristallisant de la même manière, devaient être formés d'un nombre égal d'atomes, tant du radical que de l'oxygène; et, en outre, que puisque les sulfates cuivrique, cobaltique, niccolique, zincique, ont une forme cristalline identique, les oxydes de ces sulfates devaient contenir le même nombre d'atomes. Or, comme on a admis que l'oxyde cobaltique est formé de 1 at. de métal et de 1 at. d'oxygène, il a fallu conclure à une composition identique pour l'oxyde cuivrique; mais ce dernier n'étant pas le premier degré d'oxydation du cuivre, puisque 100 parties de cuivre s'unissent à 12½ d'oxygène pour former de l'oxyde cuivreux, à 25 pour former l'oxide cuivrique, et enfin à 50 pour produire du suroxyde cuivrique, on a été forcé d'admettre que:

l'oxyde cuivreux .... = 2 at. de cuivre et 1 at. d'oxygène,
l'oxyde cuivrique ... = 1 at. de cuivre et 1 at. d'oxygène,
le suroxyde cuivrique = 1 at. de cuivre et 2 at. d'oxygène[1].

Les équivalents des corps sont, comme nous avons pu le voir, indépendants de toute espèce d'hypothèse, tandis que les poids relatifs des atomes ne s'établissent que d'après des considérations plus ou moins spécieuses; aussi, comme d'autres considérations plus importantes que celles que nous avons présentées viendront peut-être plus tard fixer à leur tour l'attention des physiciens et des chimistes, il pourrait se faire que le nombre des atomes admis dans des composés fût par induction augmenté ou diminué, et que par conséquent les poids relatifs fussent changés. Malgré cela, les équivalents des corps se confondant, à peu d'exceptions près,

[1] Nous parlerons plus tard de la valeur de ce caractère physique des corps, en traitant de l'*isomorphisme*.

avec les poids relatifs des atomes admis dernièrement par M. Berzélius, nous n'hésitons pas à adopter ces derniers.

Aux nombres qui représentent les poids relatifs, se rattache l'emploi de certaines formules qui facilitent beaucoup l'étude de la chimie : aussi, les différences remarquées dans quelques-uns des nombres qui expriment les valeurs relatives des atomes, ne paraissent-elles pas nous autoriser suffisamment à mettre ces nombres de côté et à y substituer les équivalents dont les nombres ne correspondraient plus aux formules qui représentent *le nom et le poids relatif du corps*. Dans tous les cas, tâchons de faire voir que cela ne change rien aux rapports pondérables.

Laissant de côté toute espèce de considération théorique, on dirait, pour indiquer la composition de l'eau, qu'elle est formée de :

1 éq. d'hydrogène	= 12,48
1 éq. d'oxygène	= 100
1 éq. d'eau	= 112,48

Pour exprimer celle de l'oxyde nitreux, on dirait que ce corps est formé de :

1 éq. de nitrogène	= 177,04
1 éq. d'oxygène	= 100
1 éq. d'oxyde nitreux	= 277,04

tandis que, faisant allusion aux volumes, on devrait dire que l'eau est formée de :

2 at. ou 2 vol. d'hydrogène = 6,24 × 2	= 12,48
1 at. ou 1 vol. d'oxygène	= 100
2 vol. ou 1 at. d'eau	= 112,48

et que l'oxyde nitreux est formé de :

2 at. ou 2 vol. de nitrogène	$= 88,52 \times 2$	$= 177,04$
1 at. ou 1 vol. d'oxygène	$= 100$	$= 100$
2 vol. ou 1 at. d'oxyde nitreux		$= 277,04$

20. En parlant de la nomenclature, nous avons déjà fait usage de signes qui représentent le nom des *corps simples*. D'après M. Berzélius, ces signes ne doivent pas seulement désigner les noms de ces corps, mais encore représenter les quantités relatives de chacun d'eux, par rapport à l'oxygène ou à l'hydrogène pris pour unités. En Suède, en France et en Allemagne, 1 at. ou 100 parties pondérables d'oxygène sont pris pour unité. En Angleterre on a choisi 2 vol. d'hydrogène pour unité, parce que cet agent ayant de tous les corps simples le poids relatif le plus faible, on a pensé que les poids relatifs de tous les autres corps ne seraient que des multiples du poids atomique de l'hydrogène.

La lettre initiale du nom latin d'un corps simple a servi de symbole à M. Berzélius pour rappeler ce corps; et quand plusieurs corps simples ont la même initiale, il ajoute à celle-ci la première lettre qui ne leur est pas commune à tous.

Ainsi, pour distinguer les corps suivants, qui ont la même initiale, il les écrit comme il suit :

Carbone	= C
Chlore	= Cl
Chrôme	= Cr
Calcium	= Ca
Cadmium	= Cd
Cérium	= Ce
Cobalt	= Co
Cuivre	= Cu

TABLE

DES POIDS ATOMIQUES DES CORPS SIMPLES.

NOMS DES CORPS SIMPLES.	FORMULES.	O=100	$H^2=1$
Aluminium	Al	171,17	13,72
Antimoine	Sb	806,45	64,62
Argent	Ag	1351,61	108,30
Arsenic	As	470,04	37,67
Baryum	Ba	856,88	68,66
Bismuth	Bi	886,92	71,07
Bore	B	136,20	10,91
Brôme	Br	489,15	39,20
Cadmium	Cd	696,77	55,83
Calcium	Ca	256,02	20,52
Carbone	C	76,44	6,13
Cérium	Ce	574,70	46,05
Chlore	Cl	221,33	17,74
Chrôme	Cr	865,93	69,39
Cobalt	Co	368,99	29,57
Cuivre	Cu	395,70	31,71
Cyanogène	Cy	164,96	13,22
Étain	Sn	735,29	58,92
Fer	Fe	339,21	27,18
Fluor	Fl	116,90	9,37
Glucinium	G	331,26	26,54
Hydrogène	H	6,23	0,50
Iode	I	789,75	63,28
Iridium	Ir	1233,50	98,84
Lithium	Li	80,33	6,44
Magnésium	Mg	158,35	12,69

NOMS DES CORPS SIMPLES.	FORMULES.	O=100	$H^2=1$
Manganèse............	Mn	345,89	27,72
Mercure	Hg	1265,82	101,43
Molybdène	Mo	598,52	47,96
Nickel	Ni	369,68	29,62
Nitrogène............	N	88,52	7,09
Or	Au	1243,01	99,60
Osmium..............	Os	1244,49	99,72
Oxygène	O	100,00	8,01
Palladium............	Pd	665,90	53,36
Phosphore............	P	196,14	15,72
Platine..............	Pt	1233,50	98,84
Plomb	Pb	1294,50	103,73
Potassium	K	489,92	39,26
Rhodium	R	651,39	52,20
Sélénium	Se	494,58	39,63
Silicium.............	Si	277,31	22,22
Sodium	Na	290,90	23,31
Soufre	S	201,17	16,12
Strontium	Sr	547,29	43,85
Tantale	Ta	1153,72	92,45
Tellure..............	Te	801,76	64,23
Thorinium...........	Th	744,99	59,83
Titane	Ti	303,66	24,33
Tungstène	W	1183,00	94,80
Urane	Ur	2711,36	217,26
Vanadium	Va	856,89	68,66
Yttrium	Yt	402,51	32,25
Zinc.................	Zn	403,23	32,31
Zirconium	Zr	420,20	33,67

La note explicative qui se trouve à la page 4, et l'emploi que nous avons fait des formules pour l'exposition des règles de la nomenclature, nous dispensent d'entrer dans de plus longs détails sur la manière dont on doit s'en servir : aussi nous bornerons-nous à quelques observations sur les avantages et les inconvénients qu'elles présentent dans leur application.

Il est incontestable que les formules actuelles rendent les plus grands services à la science, en permettant d'exprimer par des signes non-seulement les corps que l'on veut désigner, mais encore leurs compositions, souvent même l'arrangement de leurs molécules simples ou composées. A l'aide des formules on saisit d'un coup d'œil les analogies qui peuvent s'établir, soit par la comparaison des éléments qui se rencontrent dans une classe de composés, soit par celle des rapports existant entre les différents corps qui se combinent en plusieurs proportions. Grâce à elles encore, nous suivons facilement les réactions chimiques en apparence les plus compliquées; nous pouvons les prévoir, et jusqu'à un certain point les calculer. Enfin, ces formules pouvant être traduites en nombres, nous donnent les rapports pondérables des éléments qui doivent réagir, et nous permettent ainsi de nous rendre un compte exact des altérations et modifications que subissent les corps par leur contact entre eux.

Il est vrai qu'on a beaucoup abusé dans ces derniers temps, surtout en chimie organique, de la propriété qu'ont les formules de se prêter à l'expression d'une foule de réactions; on a pu par là substituer le calcul aux expériences, et fonder sur quelques hypothèses ou sur quelques réactions particulières et souvent imparfaites des règles embrassant un ensemble de phénomènes de composition et de décomposition, qui, quoique bien

liés par ces formules, n'en sont pas moins contraires à l'expérience et à la vérité, et portent la confusion et l'incertitude dans l'étude de la chimie, science hérissée déjà de tant de difficultés. Mais l'abus des formules ne doit tomber à la charge que de ceux qui en font un mauvais usage, et ne peut diminuer en rien le mérite réel qu'elles possèdent.

21. Après cette rapide énumération des avantages que les formules présentent, il convient que nous recherchions si elles ne sont pas susceptibles de quelques perfectionnements dans la manière dont elles représentent les corps et leurs propriétés. Un examen un peu attentif de ces formules nous prouvera bientôt que sous ce dernier rapport elles laissent quelque chose à désirer, les propriétés essentielles de la matière n'y trouvant aucun signe qui les rappellent. En effet, d'après elles, que pouvons-nous soupçonner de l'état physique des corps simples ou composés, quand l'initiale seule du nom du corps qu'on veut spécifier nous le rappelle, sans que nous sachions s'il est solide, liquide ou gazeux?

Le soufre = S
L'oxygène = O
Le brôme = Br

S'il s'agit d'exprimer un corps composé, nous réunissons les initiales des composants avec ou sans modifications[1], sans savoir davantage quel est l'état physique du composé, ce qui est cependant très-important de connaître, pour pouvoir conclure à l'avance qu'une réaction entre plusieurs corps qui se trouvent en présence dans une circonstance donnée, aura lieu d'une manière plutôt que d'une autre.

Sous l'influence de l'eau, le chlorure calcique se

[1] Voyez page 4.

décompose par le carbonate ammonique, d'après la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} Cl^2\,Ca \\ \ddot{C}\,Am \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \ddot{C}\,Ca & = \text{Carbonate calcique, solide et insoluble,} \\ Cl^2\,Am & = \text{Chlorure amm., solide, mais soluble dans l'eau,} \end{matrix}\right.$$

tandis que sous l'influence de la chaleur le contraire a lieu, c'est-à-dire que

$$\left.\begin{matrix} Cl^2\,Am \\ \ddot{C}\,Ca \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Cl^2\,Ca & = \text{Chlorure calcique, fixe.} \\ \ddot{C}\,Am & = \text{Carbonate ammonique, volatil.} \end{matrix}\right.$$

Faisons voir maintenant que ces symboles ne nous donnent aucune idée des principales propriétés chimiques des corps simples ou composés : car que l'on représente le chlore, le nitrogène, l'hydrogène, le phosphore et l'arsenic, par Cl, N, H, P, As; les acides chloreux, nitreux, sulfureux, carbonique et hypo-chloreux; les oxydes aluminique, ferrique, cuivreux et mercureux; les suroxydes manganique et plombique, par $\dddot{\bar{Cl}}$, $\dddot{\bar{N}}$, $\ddot{S}$, $\ddot{C}$, $\dot{\bar{Cl}}$; $\dddot{\bar{Al}}$, $\dddot{\bar{Fe}}$, $\dot{\bar{Cu}}$, $\dot{\bar{Hg}}$; $\ddot{Mn}$, $\ddot{Pb}$, et enfin les sulfates potassique et aluminique, le sulfide carbonique et le sulfure potassique par $\dot{K}\dddot{S}$, $\dddot{\bar{Al}}\dddot{S}^3$, CS^2, KS, on ne verra nullement que dans les corps simples, l'hydrogène, le phosphore, l'arsenic, étant combustibles, peuvent se combiner directement à l'oxygène, et qu'ils diffèrent en cela du chlore et du nitrogène, ni que dans les corps composés binaires du premier ordre il en est qui font fonction de base ou d'acide, et d'autres enfin qui ne jouent aucun de ces rôles. Ces formules peuvent même faire confondre des corps dont les propriétés sont les plus dissemblables. Qui penserait, par exemple, que dans les composés $\dddot{\bar{Al}}$, $\dddot{\bar{Fe}}$, $\dddot{\bar{Cl}}$, $\dddot{\bar{N}}$ il y a deux acides et deux oxydes? que dans les composés $\ddot{S}$ $\ddot{C}$, $\ddot{Mn}$, $\ddot{Pb}$ il y a deux acides et deux suroxydes? et qu'enfin dans les composés $\dot{\bar{Cu}}$, $\dot{\bar{Hg}}$, $\dot{\bar{Cl}}$, il y a un acide et deux oxydes?

S'agit-il des composés binaires du deuxième ordre (les sels), les formules ne nous apprennent pas davantage si l'acide et la base se sont saturés mutuellement, ni si un sel est capable de réagir en raison de l'excès de l'acide ou de l'oxyde qui le constitue; et rien, en un mot, ne nous fait pressentir que certains sels peuvent concourir à de nouvelles combinaisons d'un ordre plus élevé.

Dans l'état actuel des choses les formules des corps nouveaux sont toujours dépendantes du caprice de ceux qui les ont isolés : or il serait à désirer qu'il en fût autrement, et qu'il y eût un système d'après lequel une formule serait créée à l'avance pour un corps nouveau, laquelle lui assignerait non-seulement un rang, mais encore ferait ressortir la ressemblance ou la dissemblance qu'il peut avoir avec les corps du même ordre déjà connus.

La manière de noter les exposants des formules peut donner lieu à des erreurs. Citons quelques exemples.

L'oxyde chrômique = $Cr^2 O^3$, ou bien, en représentant l'oxygène par des points = $\dddot{Cr}^2$. Or, on sait que, pour représenter le bi-chrômate potassique dont les éléments isolés peuvent l'être par $Cr^2 O^6 + KO$, on écrit la formule $\dot{K}\,\dddot{Cr}^2$, qui nécessairement, par quelques personnes, sera confondue avec la formule $\dot{K}\,\dddot{Cr}^2$, combinaison d'oxyde chrômique et d'oxyde potassique.

M. Berzélius, qui sentit cet inconvénient, a cherché à le faire disparaître, en barant le signe du radical lorsque celui-ci doit être multiplié par 2. La méprise ne peut donc plus porter sur l'exemple que nous venons de citer; car, d'après ce nouvel auxiliaire dans l'annotation, la formule du bi-chrômate potassique, ne changeant pas, doit s'écrire, comme précédemment, par

$\mathrm{K}\,\mathrm{Cr}^2$, tandis que la combinaison de l'oxyde chrômique avec l'oxyde potassique s'écrira par $\mathrm{K}\,\dddot{\mathrm{Cr}}$.

Ce signe s'applique moins heureusement à d'autres combinaisons. En effet, le chloride chrômique $\mathrm{Cl}^6\,\mathrm{Cr}$ étant représenté par la formule $\mathrm{Cr}\,\mathrm{Cl}^3$, on voit que le facteur 3 multiplie le chlore. Eh bien! la formule du chlorate chrômique $\dddot{\mathrm{Cr}}\,\dddot{\mathrm{Cl}}^3$ pourra être traduite, par quelques personnes, par $\dddot{\mathrm{Cr}}\,\mathrm{Cl}^6\,\mathrm{O}^5$, au lieu de l'être par $\dddot{\mathrm{Cr}}\,\mathrm{Cl}^6\,\mathrm{O}^{15}$.

La combinaison du nitrogène et du carbone constitue un composé, le cyanogène, qui se comporte à la manière des corps simples : or ce composé est désigné par la formule Cy, qui n'en rappelle aucunement les principes constituants (nitrogène et carbone), mais seulement la ressemblance avec tous les corps simples. Si, comme nous l'espérons, l'existence des radicaux composés est un jour admise, il sera impossible de les représenter en formules par les éléments qui leur auront donné naissance, et l'on sera obligé d'adopter des formules qui n'exprimeront rien relativement à la composition de ces radicaux.

Nous concluons donc des observations précédentes que le système de formules de M. Berzélius, quoique admirable sous beaucoup de rapports, ne satisfait pas à tous les besoins de la science, puisque les signes dont il fait usage n'indiquent pas :

1° L'état physique des corps simples et composés;

2° Le rôle que jouent dans les combinaisons les corps simples faisant fonction de corps électro-positifs ou de corps électro-négatifs;

3° Si un composé binaire du premier ordre se comporte comme une base ou comme un acide;

4° Si un sel est saturé ou si l'excès de l'un de ses éléments (l'acide ou la base) se manifeste;

Et que, 5°, ces signes ne permettent pas de représenter par une formule simple un corps composé faisant fonction de corps simple, sans faire naître d'équivoque sur sa nature (cyanogène); ni de préciser le nombre d'atomes ou de volumes qui entrent dans un composé, sans exposer à des erreurs, ni enfin d'établir aucune règle pour donner à un corps nouveau une formule qui en rappelle à la fois les principales propriétés et le rang parmi les autres corps.

Quelques personnes penseront peut-être qu'il est impossible que les formules chimiques réalisent de si grands avantages. Nous avouons nous-même que nous ne les aurions peut-être pas cru susceptibles de tant de perfectionnements, si nous n'avions eu occasion d'étudier un travail sur les formules, entrepris sous l'inspiration de Lavoisier[1], par MM. Adet et Hassenfratz. Les personnes qui se donneront la peine de le méditer, regretteront sans doute avec nous que le génie suédois qui a eu le privilége d'introduire dans la science l'usage des formules, n'ait pas été à même de consulter l'important mémoire de nos deux compatriotes; car le parti qu'il en aurait pu tirer eût infailliblement tourné au profit de la chimie. Nous nous faisons un devoir d'exposer brièvement ici les principes qui ont dirigé MM. Adet

[1] Lavoisier a été le premier à connaître le véritable emploi que l'on pouvait faire des formules. En parlant de l'action des acides sur les métaux, il dit (*Mémoires de l'Académie*, année 1782, p. 493) : « Pour mieux faire sentir à cet égard l'état de la question, et pour présenter aux yeux, sous un même coup d'œil, le résultat de ce qui se passe dans une dissolution métallique, j'ai construit des espèces de formules qu'on pourrait prendre d'abord pour des formules algébriques, mais qui n'ont point le même objet et qui ne dérivent point des mêmes principes. Nous sommes encore bien loin de pouvoir porter dans la chimie la précision mathématique, et je prie en conséquence de ne considérer les formules que je vais donner que comme de simples annotations, dont l'objet est de soulager les opérations de l'esprit. »

et Hassenfratz dans la construction de leurs formules, qui servaient à la fois à désigner les corps et à en rappeler les propriétés physiques et chimiques.

Principes du système des formules de MM. Adet et Hassenfratz.

22. Les corps simples sont exprimés par des lignes, soit droites, soit courbes, soit brisées; et la nature de ces lignes indique aussi la nature des corps qu'elles représentent.

Les corps aériformes qui entrent fréquemment dans les combinaisons chimiques, sont représentés par les lignes droites les plus simples : ce sont la lumière, la chaleur, l'oxygène et l'azote (voyez fig. 1).

Mais ces lignes droites pouvant être placées dans des positions diverses, il s'ensuit qu'en les variant on pourrait exprimer des corps analogues aux précédents, si plus tard on parvenait à en découvrir.

Les corps simples combustibles sont représentés par des demi-circonférences, qui, selon que leur position varie, désignent des corps différents, mais analogues. Il est évident qu'ici encore on pourrait désigner des corps semblables qu'on découvrirait plus tard par la combinaison de ces demi-cercles (voyez fig. 2).

Les oxydes alcalins, qui autrefois étaient considérés comme des corps simples, sont représentés par des triangles, au milieu desquels est placée l'initiale du nom du corps représenté (voyez fig. 3).

Selon que la base est forte ou faible, on varie la position du triangle : dans le premier cas, le sommet est tourné en haut; dans le second cas, la position est inverse.

Les substances métalliques sont désignées par des

cercles, au milieu desquels se place l'initiale du nom du métal (voyez fig. 4).

On remarquera l'analogie qui existe entre les signes de MM. Adet et Hassenfratz et ceux employés par M. Berzélius, pour les formules de l'antimoine, de l'étain, du platine, etc.

Les radicaux simples ou composés non encore isolés sont représentés par des carrés, au milieu desquels on peut placer l'initiale du radical.

On voit que déjà alors on prévoyait avec certitude l'existence de radicaux composés qui, unis à l'oxygène, formeraient soit des acides, soit des bases (voyez fig. 5).

Enfin, les corps dont la composition n'était pas encore bien connue, étaient représentés par des carrés renversés, comme par exemple l'alcool. On avait soin de placer au milieu l'initiale du corps à désigner (voyez fig. 6).

C'est ainsi que ces savants représentaient les corps simples ou les corps composés jouant le rôle de corps simples. On verra maintenant avec quelle facilité il est possible d'exprimer les différents composés que forment les corps par leur combinaison entre eux ou avec le calorique, en indiquant dans ce cas les différents états de la matière. Un corps est-il gazeux, on y ajoute le signe du calorique tourné en bas : est-il liquide, ce signe est tourné en haut; solide, le signe du calorique est à supprimer.

Ainsi, fig. 1 = carbone solide;
fig. 2 = carbone liquide;
fig. 3 = carbone gazeux;
fig. 4 = potasse solide;
fig. 5 = potasse liquide;
fig. 6 = potasse solide.

Il en est de même des corps composés.

[redacted]

OIS DE COMBINAISON DES CORPS.

'orps aériformes très fréquents dans les combinaisons chimiques.

Lumière. | *Chaleur.* —— *Oxygène.* / *Azote.*

Caractères pour de nouvelles substances simples analogues.

2° Corps simples combustibles.

Hydrogène *Carbone* *Soufre.* *Phosphore.*

Caractères de nouveaux corps analogues.

3° Corps jouant le role de Bases.

es puissantes. T *Potasse.* S *Soude.*

faibles. C *Chaux* M *Magnesie.* A *Albumine*

4° Substances métalliques.

Platine B *Mercure* F *Fer.* A *Argent.* S *Etain.* S.b *Antimoine.*

5° Radicaux, soit simples soit composés non isolés.

adical muriatique BZ *R. benzoique* B *R. borracique* C *R. Camphorique.*

6° Corps de composition non determinée.

ther A *Alcohol* B *Huile volatile.* H *Huile fixe.*

Formules des corps composés.

Ba C =

Ba S -

aO + SO =

aO + S²O =

[redacted]

[illegible]

La liaison entre deux caractères en désigne la combinaison; mais, selon leur position, on voit quel est celui des deux corps qui prédomine, et qui par conséquent imprimera son cachet au composé.

Si les corps se saturent mutuellement, on les place sur la même ligne horizontale.

EXEMPLES.

Sulfure potassique (fig. 7). Le corps prédominant se trouve à la partie inférieure.

Le sulfure avec excès de soufre (fig. 8).

Le sulfure avec excès de potasse (fig. 9).

C'est d'après ces principes que sont désignées toutes les combinaisons, et quelques exemples suffiront pour faire comprendre la simplicité de ces formules et les ressources qu'elles nous présentent.

La figure 10 indique que le carbonate barytique résulte de l'union de l'oxyde barytique avec l'acide carbonique.

Il en est de même de la figure 11, à l'égard du sulfate barytique;

De la figure 12, à l'égard du fluor et de l'oxygène.

L'ammoniaque est représentée par l'union du caractère de l'hydrogène avec celui du nitrogène.

L'eau est représentée par l'hydrogène uni à l'oxygène (fig. 13).

L'eau à l'état de glace ne contient que les deux caractères de ses composés (*a*).

L'eau liquide est surmontée du signe de la chaleur (*b*).

L'eau à l'état de vapeur a le signe de la chaleur tourné en bas (*c*).

En terminant ici ce petit aperçu des formules de MM. Adet et Hassenfratz, qui certainement, pour le

temps où le système en a été conçu, méritent toute notre admiration, nous croyons devoir faire remarquer qu'il serait facile de les adapter à l'état actuel de la science, en désignant par des chiffres la proportion des principes constituants d'un composé. En ajoutant ainsi aux ressources de cette méthode l'avantage des proportions, on la rendrait égale et même supérieure à celle employée aujourd'hui.

Par l'exemple du sulfate barytique et de l'acide hyposulfurique (fig. 14 et 15), on voit évidemment avec quelle facilité on peut introduire les chiffres dans les formules de ces deux composés, sans qu'il puisse en résulter ni confusion ni obscurité[1].

[1] Voyez l'ouvrage intitulé : *Méthode de nomenclature chimique, à laquelle on a joint un nouveau système de caractères chimiques adaptés à cette nomenclature ;* par MM Hassenfratz et Adet. 1 vol. in-8°. Paris, 1787.

CHAPITRE IV.

CONDITIONS DE COMBINAISON DES CORPS.

23. Après avoir étudié les lois suivant lesquelles les corps se combinent, en tant qu'il s'est agi des rapports numériques qui peuvent exister entre les éléments d'un composé, nous devons examiner si des conditions particulières doivent présider aux combinaisons chimiques.

Les expériences que l'on fait journellement dans les laboratoires prouvent que tous les corps ne se comportent pas semblablement; que les phénomènes physiques apparents dépendant de la combinaison ne sont pas les mêmes, et que les circonstances qu'il faut réaliser, pour que la combinaison entre des corps s'effectue, varient souvent avec la nature de ceux que l'on met en présence.

L'antimoine, l'arsenic ou le phosphore étant mis en contact avec le chlore à la température ordinaire, la combinaison immédiate du chlore avec l'un ou l'autre de ces trois corps aura lieu avec dégagement de chaleur et de lumière. Mais si l'on substitue l'oxygène au chlore, les trois corps précédents, qui, comme on vient de le voir, ne peuvent subsister en présence du chlore sans s'y combiner, pourront à la température ordinaire rester en contact avec l'oxygène, sans former avec lui de combinaison. Ce n'est que par une élévation de température que la combinaison pourra s'effectuer; et alors, comme dans l'exemple précédent, on observera un dégagement de chaleur et de lumière.

Nous pourrions citer aussi quelques exemples dans

lesquels des corps se combinent directement par une élévation de température, mais avec cette différence que la combinaison a lieu sans dégagement de lumière.

Ainsi, dans l'un et l'autre des cas que nous venons de présenter, il ne faut, pour opérer une combinaison, que mettre les corps en présence, en favorisant pour quelques-uns cette combinaison par une élévation de température.

D'autres corps ne se comportent pas comme les précédents; car ils peuvent être mis en présence, soit à la température ordinaire, soit à une température élevée, sans réagir l'un sur l'autre, et ce n'est que par des influences particulières, telle que la présence d'un corps étranger au composé qu'on veut produire, qu'il est possible d'en effectuer la combinaison. Nous citerons pour exemple le nitrogène comme un des corps qui ne peut former aucune combinaison directe, puisque toutes les fois qu'on veut le combiner avec un corps quelconque, on est dans l'obligation de le dégager préalablement d'une de ses combinaisons, et de le présenter dans le moment où il devient libre au corps avec lequel on se propose de l'unir.

Les corps, dans les combinaisons qu'ils forment, se comportent donc bien différemment, puisque tantôt ils s'unissent *directement*, et que tantôt, au contraire, leur union ne s'opère que d'une manière que nous pouvons appeler *indirecte*.

En jetant un coup d'œil sur la manière dont les corps se comportent en général, lorsqu'il s'agit de les combiner entre eux, on voit que les composés du premier ordre s'unissent presque tous directement, et que, lorsqu'ils sont convenablement choisis, il suffit de les mettre en présence pour former les composés binaires du second ordre. On peut encore se convaincre que ceux-ci s'unis-

sent avec la même facilité, lorsqu'ils sont de nature à constituer les composés binaires du troisième ordre.

Quant aux corps simples, il en est un certain nombre qui s'unissent directement à l'oxygène ou aux autres corps électro-négatifs; mais s'ils jouissent en outre de la propriété de s'unir en plusieurs proportions, il n'y aura généralement qu'un seul composé qui pourra se former directement dans une condition de température donnée.

Exemple. L'arsenic s'unit en deux proportions avec l'oxygène pour former l'acide arsénieux et l'acide arsénique : un seul de ces composés se forme directement; l'autre, l'acide arsénique, ne prend naissance que dans des circonstances particulières.

Il y a d'autres corps simples qui sont impropres à former directement des combinaisons; mais si par voie indirecte on parvient à former un composé, celui-ci jouit presque toujours de la propriété de s'unir directement avec l'un ou l'autre des éléments qui le constituent, et de donner ainsi naissance à un composé plus compliqué.

Exemple. Le nitrogène ne se combine pas directement avec l'oxygène, et cependant, lorsque nous avons de l'oxyde nitrique ou bien de la vapeur nitreuse, nous pouvons présenter ces deux corps à l'oxygène et former directement l'acide nitrique. Ces distinctions, qui ont fixé notre attention dès que nous avons commencé l'étude de la chimie, nous semblent maintenant d'autant plus importantes que tous les phénomènes généraux de cette science paraissent être étroitement liés aux conditions physiques qui président à la combinaison des corps simples ou de ceux qui, bien que composés, se comportent comme corps élémentaires.

C'est par l'appréciation de ces diverses circonstances

que nous avons été conduits à adopter une opinion différente de celle des autres chimistes, relativement à la manière d'envisager les composés binaires.

On admet généralement que l'acide nitrique est formé de nitrogène et d'oxygène; l'acide sulfurique, de soufre et d'oxygène, et qu'enfin l'acide arsénique se compose d'arsenic et d'oxygène. Tout en reconnaissant que dans l'acide nitrique il y a 26,15 de nitrogène et 73,85 d'oxygène, dans l'acide sulfurique 40,14 de soufre et 59,86 d'oxygène, dans l'acide arsénique 65,28 d'arsenic et 34,72 d'oxygène, nous différons cependant dans la manière de représenter l'arrangement moléculaire de ces corps[1]. Nous ne pouvons admettre, comme on le fait, l'existence pure et simple du nitrogène dans l'acide nitrique, ni celle du soufre dans l'acide sulfurique, ni celle enfin de l'arsenic dans l'acide arsénique, parce que, pour être conséquent avec la marche expérimentale à laquelle nous nous sommes toujours astreint, nous ne devons voir dans ces acides que les éléments qui leur ont donné naissance ou ceux dans lesquels ils se décomposent: ces éléments doivent être les mêmes toutes les fois qu'il s'opère une simple décomposition. Tant qu'on ne sera pas parvenu à combiner directement le nitrogène, le soufre et l'arsenic avec l'oxygène, de manière à former immédiatement les acides nitrique, sulfurique et arsénique, nous resterons invariablement attaché aux données de l'expérience.

Celle-ci nous démontre que l'acide nitrique se forme toujours par l'union de 4 vol. de vapeur nitreuse et de 1 vol. d'oxygène, et que ce même acide détruit par la chaleur se décompose aussi en 4 vol. de vapeur nitreuse et 1 vol. d'oxygène. Elle nous prouve de même

[1] *Annales de physique et de chimie*, v. 60. Nous avons établi deux genres de composition, l'une *élémentaire* et l'autre *moléculaire*.

que c'est toujours en mettant dans des circonstances convenables 2 vol. d'acide sulfureux en présence de 1 vol. d'oxygène, que l'on obtient l'acide sulfurique, et que les éléments de celui-ci, dissociés par la chaleur, nous représentent encore 2 vol. de gaz sulfureux et 1 vol. de gaz oxygène. Enfin, tout ce que l'expérience nous a appris sur la formation de l'acide arsénique nous fait voir qu'il ne peut prendre naissance que quand l'oxygène, dans un état particulier, se trouve en présence de l'acide arsénieux. La décomposition de ce même acide arsénique par la chaleur nous donne une nouvelle preuve de sa constitution moléculaire; car les produits qui résultent de cette décomposition sont toujours l'oxygène et l'acide arsénieux, et dès lors on doit considérer ces corps comme les vrais éléments de l'acide arsénique.

En résumé, pour formuler notre pensée, disons que lorsque deux corps AB se combinent en plusieurs proportions, nous ne représentons pas d'une manière arbitraire, comme on le fait, les composés qui en résultent par $A+B$, $A+B^2$, $A+B^3$, ou bien par A^2+B, A^2+B^2, A^2+B^3, A^2+B^5, A^2+B^7; mais que, nous laissant guider par les faits considérés dans leur ensemble, nous distinguons d'abord le composé qui prendra naissance, et nous le suivons dans les combinaisons qu'il est susceptible de former en s'unissant avec l'un ou l'autre des corps AB, ou bien avec les analogues de ceux-ci, lorsque la combinaison peut avoir lieu. Les combinaisons du soufre avec l'oxygène offrent la série d'oxydation suivante: 1 at. de soufre et 1 at. d'oxygène $= AB$, 1 at. de soufre et 2 at. d'oxygène $= AB^2$, 2 at. de soufre et 5 at. d'oxygène $= A^2 B^5$, 1 at. de soufre et 3 at. d'oxygène $= AB^3$.

Le composé de soufre et d'oxygène que l'on obtient

directement, résulte de la combinaison de 1 at. de soufre et de 2 at. d'oxygène = (AB^2); en sorte que, pour établir la composition moléculaire des autres composés, on aura :

$$2 \text{ vol. } (AB^2) + B = AB^3;$$
$$4 \text{ vol. } (AB^2) + B = A^2 B^5;$$
$$2 \text{ vol. } (AB^2) + R \text{ un métal} = AB \text{ et } BR.$$

Une conséquence importante qui découle de cette manière d'interpréter la composition moléculaire des composés, c'est que les conditions qui doivent présider à la formation des composés résultant de deux corps qui s'unissent en plusieurs proportions, ne peuvent pas être les mêmes; qu'elles doivent varier avec la nature du nouveau corps qui prend naissance, parce que, comme nous l'avons déjà dit plus haut, dans une condition définie et invariable *deux corps, en se combinant, ne peuvent former qu'un seul composé.*

Une autre conséquence liée à la première, c'est que, les composés possibles entre deux corps (AB) exigeant des conditions de formations différentes, A ou B pourront se trouver dans les combinaisons AB, AB^2, AB^3, A^2B^5, ou dans les composés inverses BA, BA^2, BA^3, B^2A^5, dans un état physique non comparable et jouant des rôles opposés.

Les circonstances qui concourent aux combinaisons ne pouvant être les mêmes, nous devons, autant que nos connaissances actuelles nous le permettent, généraliser les causes qui peuvent le plus contribuer à favoriser la combinaison.

La chaleur, l'électricité et la lumière, sont les agents principaux que le chimiste met en jeu pour opérer des combinaisons; mais, pour s'en servir utilement, il doit en connaître toute la puissance et en mesurer les effets :

car tantôt ces agents favorisent l'union qui peut avoir lieu entre deux corps, et tantôt, au contraire, nous voyons ces mêmes fluides disjoindre les éléments qu'ils avaient d'abord pu réunir, mais dans des circonstances opposées.

C'est ainsi, par exemple, que l'hydrogène et l'oxygène s'unissent instantanément par l'effet d'une étincelle électrique pour produire de l'eau, et que l'eau, exposée à l'action du fluide électrique qui se dégage aux deux pôles d'une pile, se décompose en ses deux éléments, hydrogène et oxygène, qui sont mis en liberté. Un certain degré de chaleur peut favoriser la combinaison du mercure avec l'oxygène, de manière à constituer l'oxyde mercurique; mais si celui-ci est porté à une température plus élevée, il sera toujours décomposé dans ses éléments (oxygène et mercure).

La lumière détermine la combinaison instantanée du chlore et de l'hydrogène qui s'unissent pour former du gaz chloride-hydrique, et elle détruit le composé le plus stable de l'argent, le chlorure argentique.

Les influences physiques de certains corps peuvent aussi favoriser la combinaison. L'oxygène et l'hydrogène, par exemple, s'unissent à la température ordinaire, sous l'influence de l'éponge de platine, tandis que ces deux gaz mélangés, mais soustraits à l'action physique du platine en éponge (ou de tous les corps qui, dans un état analogue à l'éponge de platine, jouissent des mêmes propriétés) ne se combinent qu'à la température rouge ou par l'étincelle électrique. La pression à laquelle les corps peuvent être soumis au moment où ils se trouvent en contact, favorise leur combinaison ou peut être un obstacle à leur union.

D'autres influences, que nous pourrions appeler *chimiques*, s'exercent aussi dans les combinaisons, et ce ne sont pas les moins importantes, car la présence

d'une base, par exemple, déterminera toujours la formation d'un acide qui doit la saturer, et par conséquent l'union des éléments propres à constituer cet acide, et cela quand bien même cet acide, soustrait à l'influence de la base, serait décomposé dans les conditions de température où il a pris naissance. Citons pour exemple les acides chrômique, sulfurique, arsénique, qui sont décomposables au rouge et même au-dessous, et qui cependant se forment sous l'influence de la potasse et de la soude à un degré de température infiniment plus élevé. On doit également reconnaître que la présence d'un acide détermine la formation d'une base, et qu'il peut même imprimer à cette dernière une stabilité dont elle est privée à l'état d'isolement.

Enfin, on peut établir en thèse générale qu'un corps quelconque (A) tendra toujours à favoriser la combinaison des éléments en contact et qui, par leur réunion, peuvent donner naissance à un nouveau corps capable de s'unir à lui (corps A).

Faisons remarquer en outre qu'un acide et une base peuvent, l'un et l'autre, limiter ou étendre le pouvoir qu'ont deux corps de se combiner. Ainsi l'oxyde potassique en contact avec l'oxygène à une température convenablement élevée s'unit à ce gaz pour produire du suroxyde potassique, tandis que le même oxyde potassique en présence de l'acide sulfurique dans le sulfate potassique, ne peut jamais passer à un degré supérieur d'oxydation.

Le fer sous l'influence de l'air se transforme en oxyde ferrique; comme celui-ci peut jouer le rôle d'acide, il limitera, dans une autre circonstance, la combinaison du fer avec l'oxygène. En effet, le fer porté au rouge en présence de l'oxygène, se transforme en ferrate ferreux ($\ddot{Fe}\,\dot{Fe}$).

Sous l'influence d'un acide, l'oxydation du manganèse ne va que jusqu'à l'oxyde manganique ($\ddot{M}$), et, au contraire, par l'influence d'une base puissante, l'oxydation est portée si loin que l'on voit naître non-seulement l'acide manganique ($\dddot{M}$), mais encore l'acide hypermanganique ($\overset{\cdots\cdots}{M}$).

Passons maintenant à l'étude des différents composés binaires du premier ordre qui peuvent résulter de l'union des corps simples entre eux, et afin qu'elle soit plus profitable, au lieu d'étudier indifféremment les corps simples, ainsi que les composés auxquels ces corps peuvent donner naissance, attachons-nous à respecter les groupes que la nature a formés, parce que, *à égalité de condition de formation, les corps simples et les composés d'un même ordre, paraissent jouir de propriétés comparables*. Personne, je le pense, ne contestera les analogies qui existent entre le soufre, le sélénium et le tellure; le chlore, le brôme et l'iode; le phosphore et l'arsenic; le potassium et le sodium; le baryum et le strontium; le cobalt et le nickel, et enfin le plomb et l'argent. Or, c'est précisément groupés de la même manière que la nature nous présente tous ces corps, soit à l'état simple, soit à celui de composé binaire du premier et du deuxième ordre.

CHAPITRE V.

COMPOSÉS RÉSULTANT DE L'UNION DES MÉTALLOÏDES ENTRE EUX.

24. Nous diviserons les métalloïdes en six groupes.

Premier groupe. Oxygène, soufre, sélénium et tellure.

Second groupe. Fluor, chlore, brôme et iode.

Troisième groupe. Phosphore, arsenic et, par appendice, nitrogène.

Quatrième groupe. Bore et silicium.

Cinquième groupe. Carbone.

Sixième groupe. Hydrogène.

Presque tous ces corps peuvent s'unir aux métaux, et, dans les combinaisons qu'ils forment avec eux, remplir le rôle de corps électro-négatifs; mais chaque métalloïde, combiné successivement avec tous les autres, jouera par rapport aux uns le rôle de radical ou de corps électro-positif, et par rapport aux autres le rôle de corps électro-négatif, distinction qu'il est très-important d'établir.

Nous voulons démontrer que l'étude des composés oxydés, considérée sous le point de vue moléculaire, peut faciliter à un haut degré celle des autres combinaisons auxquelles un radical peut donner naissance, en s'unissant avec les différents corps électro-négatifs. Nous prendrons donc toujours pour exemple un corps simple faisant fonction de radical, que nous étudierons dans toutes les combinaisons où il peut jouer ce rôle. Ce n'est que de cette manière que nous pourrons saisir

les rapprochements qui existent réellement entre les corps.

En histoire naturelle l'on compare les caractères physiques des corps, tels que la forme, la couleur, l'absence ou la présence de tel ou tel organe, pour établir des rapprochements ou des dissemblances entre les êtres; en chimie, on ne peut s'arrêter à ces caractères seulement, mais il faut s'appuyer encore sur d'autres propriétés moins apparentes et plus essentielles, et tenir compte de la composition et du mode de condensation des éléments d'un composé, et aussi de la manière dont se comportent entre eux les corps simples, ainsi que leurs composés; car ce sont là pour le chimiste autant de points de comparaison dont il peut se servir pour grouper les corps et fonder de véritables analogies[1].

PREMIER GROUPE.

Oxygène, soufre, sélénium et tellure, en combinaison entre eux.

25. Le rôle électro-positif de l'oxygène par rapport à ses analogues n'étant point encore établi, nous n'avons à examiner que les combinaisons que le soufre, le sélénium et le tellure forment avec l'oxygène, ce dernier faisant fonction de corps électro-négatif.

On admet généralement quatre composés du soufre avec l'oxygène, dont trois seulement ont été isolés.

L'examen des produits naturels desquels on retire le sélénium, le tellure et le soufre, fait reconnaître que ces corps s'accompagnent toujours, que tantôt c'est l'un et que tantôt c'est l'autre qui domine dans un minerai, ou

[1] Voyez *Loi de condensation, Caractères tirés de la composition.*

bien qu'ils s'y trouvent dans des rapports sensiblement égaux[1]. Or, de ce qu'ils s'accompagnent toujours, on en doit conclure qu'il existe des analogies dans leurs propriétés chimiques ou dans leur manière de se comporter avec les différents corps, et qu'ainsi ils doivent produire le même nombre de composés binaires, ceux-ci prenant naissance dans des conditions à peu près identiques.

Si l'expérience est d'accord avec ces principes, on doit pouvoir rattacher aux composés du soufre ceux que forment le sélénium et le tellure. Eh bien ! à l'aide d'une élévation de température le soufre et l'oxygène se combinent pour donner naissance à du gaz sulfureux ($\ddot{S}$), sans que dans cette circonstance il puisse se former d'acide sulfurique ou hypo-sulfurique.

Le sélénium et le tellure, placés, dans les mêmes conditions que le soufre, en présence de l'oxygène, se combinent avec ce dernier corps pour produire des acides sélénieux et tellureux ($\ddot{Se}$, $\ddot{Te}$), tous deux au moins gazéifiables, s'ils ne sont gazeux, comme l'acide sulfureux, à la température ordinaire. Il y a en outre même mode de condensation entre les éléments, car le volume de gaz ou de vapeurs que l'on obtient représente dans tous les cas le volume d'oxygène employé.

Si l'on veut produire des combinaisons plus riches en oxygène, on doit présenter celui-ci dans un état particulier aux nouveaux radicaux $\ddot{S}$, $\ddot{Se}$, $\ddot{Te}$, de manière à former les composés $\dddot{S}$, $\dddot{Se}$, $\dddot{Te}$. Le concours d'une base salifiable est indispensable ; mais, suivant les conditions de température et l'état dans lequel on présente l'oxygène à ces composés oxydables, on peut faire usage d'eau, base salifiable faible, ou bien de bases plus éner-

[1] Voyez *Nature des minerais du soufre, du sélénium et du tellure.*

giques, comme les oxydes alcalins, potasse, soude, baryte, etc.

Le gaz sulfureux mis en contact avec de la vapeur nitreuse ($\ddot{N}$) et de l'eau, est transformé en acide sulfurique. S'il est mis en contact avec l'eau et un corps capable d'enlever l'hydrogène à ce dernier composé, il y a encore formation d'acide sulfurique. Dans le premier cas l'oxygène est fourni par la vapeur nitreuse, et dans le second par l'oxygène de l'eau, qui est décomposée.

Exemples de l'oxydation du gaz sulfureux par l'eau moyennant le contact d'un corps capable de s'unir à l'hydrogène.

$$H^2O\,\ddot{S} + Aq\,Cl^2 \} = Cl^2\,H^2 + \dddot{S} + Aq$$

$$H^2O\,\ddot{S} + Aq\,I^2 \} = I^2\,H^2 + \dddot{S} + Aq$$

Il n'en est pas de même pour les combinaisons analogues du sélénium et du tellure; car les composés hydrogénés, qui prennent naissance dans cette circonstance, pouvant réagir sur l'oxacide formé, l'action de l'eau est annulée[1].

De ce que dans les exemples précédents l'analogie paraît ne pas se soutenir, n'allons pas en conclure qu'elle a cessé d'exister; car l'expérience nous prouverait bientôt le contraire. En effet, si l'on mélange le soufre, le sélénium et le tellure, ou bien les composés $\ddot{S}$, $\ddot{Se}$, $\ddot{Te}$, avec du nitre, et qu'on porte ces mélanges à une haute température, il y a formation de sulfate, séléniate et tellurate, tant en raison de la décomposition de l'acide nitrique, qui a pu fournir de l'oxygène, que parce que ces corps se trouvaient en présence d'une

[1] Voyez *Action des hydracides sur les oxacides.*

base salifiable assez puissante pour imprimer de la stabilité à ces acides.

Voilà donc deux ordres de composés qui se ressemblent par l'ensemble de leurs propriétés chimiques, puisqu'ils se sont formés successivement dans des conditions identiques.

Lorsqu'on met le gaz sulfureux en contact avec le suroxyde manganique en présence de l'eau, il y a oxydation du gaz sulfureux; mais, comme ici les conditions sont différentes des précédentes, et par la nature de la base et par le degré de température, ce n'est plus de l'acide sulfurique qui prend naissance, maïs de l'acide hypo-sulfurique, formé de 4 vol. de gaz sulfureux et de 1 vol. d'oxygène.

Quoique les composés correspondants du sélénium et du tellure n'aient point encore été obtenus, malgré les tentatives de M. Berzélius pour arriver à la découverte de l'acide hypo-tellurique, nous avons la conviction qu'en se plaçant dans des conditions en tout semblables à celles où l'acide hypo-sulfurique a pris naissance, on arrivera au même ordre de combinaison avec l'*acide tellureux* et l'*acide sélénieux* qu'avec l'acide sulfureux, au moyen duquel on peut former l'acide hypo-sulfurique.

26. Il existe des combinaisons du soufre et de l'oxygène avec les métaux, desquelles on n'a pu se rendre compte qu'en admettant l'existence d'un quatrième acide oxygéné du soufre, qui, comme nous l'avons dit ailleurs, n'a point encore été isolé. Selon nous, sa prétendue formation ne peut réellement pas se coordonner avec les faits et n'explique que quelques phénomènes apparents, comme nous pourrons nous en assurer en entrant dans quelques détails à ce sujet.

Le gaz sulfureux dissous dans l'eau et en contact avec

le zinc et le fer dissout ces métaux sans qu'il y ait dégagement d'aucun gaz. La liqueur convenablement concentrée donne naissance à des cristaux ayant l'aspect salin et dont on peut retirer les métaux oxydés. Ces métaux n'ayant été retirés de cette dissolution qu'à l'état d'oxyde, on en a conclu qu'ils ne s'étaient combinés à l'acide sulfureux en présence de l'eau, qu'en décomposant cet acide et en lui enlevant la moitié de son oxygène. Mais ce raisonnement ne prouve pas que l'acide sulfureux se soit réduit. Dira-t-on jamais que le chlore, le brôme et l'iode, que l'on envisage comme corps simples, ont cédé de leur oxygène au zinc et au fer, parce qu'en présence de l'eau ils peuvent, comme le gaz sulfureux, dissoudre ces mêmes métaux sans dégagement d'hydrogène et donner naissance à des composés salins, dont on retire aussi le métal oxydé, par l'action d'une base salifiable? Certes non; et l'on restera dans le vrai, en admettant tout simplement qu'il y a eu combinaison directe du chlore, du brôme et de l'iode avec le zinc et le fer.

Il nous semble qu'on serait encore dans le vrai en reconnaissant au gaz sulfureux, quoique composé, le pouvoir de jouer le rôle d'un corps simple, de se comporter comme le cyanogène, et d'être comparable alors au chlore, au brôme et à l'iode. C'est qu'en effet il s'unit, comme eux, aux métalloïdes et aux métaux, et que, mis en combinaison avec ces derniers, il forme des composés binaires salins, qui à leur tour peuvent se combiner entre eux pour produire des combinaisons analogues aux bromo-sels, chloro-sels, iodo-sels et cyano-sels.

Lorsqu'on chauffe une dissolution de sulfite alcalin avec du soufre, une partie de ce dernier corps entre en dissolution. On a conclu de ce fait que l'acide sulfu-

reux était réduit par le soufre et ramené à l'état d'acide hypo-sulfureux, constituant un hypo-sulfite. Si les choses se passaient ainsi qu'on l'a imaginé, et que 1 at. de soufre s'ajoutât à 1 at. de sulfite potassique $\ddot{S}\dot{K}$ pour former $\ddot{S}\dot{K}$ ou un bi-hypo-sulfite, il en résulterait qu'en ajoutant 1 at. de base, on devrait obtenir un sel neutre, qui serait semblable à ceux qui se forment par l'acide sulfureux et un métal. Or, c'est ce qui n'a pas lieu; car ces composés n'ont aucun point de connexion avec les précédents. Voyons donc à quoi on peut attribuer la cause de cette différence, et examinons d'abord ce qui arrive quand on chauffe un sulfite alcalin en présence de l'oxygène. Le sulfite dans ce cas est transformé en sulfate, c'est-à-dire que 2 vol. de gaz sulfureux s'unissent à 1 vol. d'oxygène, pour constituer l'acide sulfurique. Comme dans toutes combinaisons correspondantes 1 vol. d'oxygène peut être remplacé dans un composé par 1 at. de soufre, il résulte que si l'on chauffe le sulfite potassique ($\ddot{S}\dot{K}$) avec du soufre, au lieu d'une réduction de l'acide sulfureux, comme on le supposait, il y aura, au contraire, sulfuration; de telle manière que l'atome d'oxygène qui est uni à 2 vol. de gaz sulfureux pour constituer l'acide sulfurique, sera remplacé par 1 at. de soufre, et que l'on aura alors 2 vol. de gaz sulfureux et 1 vol. de soufre, constituant un acide particulier uni à la potasse.

Il ne faut pas, en raison de la propriété qu'ont les sels dont nous venons de parler, de se décomposer de la même manière quand on les traite par des acides, conclure qu'ils sont identiques : on tomberait dans une grave erreur; car si tous ces composés traités par les acides se décomposent en gaz sulfureux et soufre, c'est, d'une part, parce que dans ces circonstances l'hydracide de l'acide sulfureux ne peut exister, ses éléments

réagissant les uns sur les autres, et, de l'autre, parce que le sulf-acide correspondant à l'acide sulfurique, devenant libre et n'ayant pas de base à laquelle il puisse s'unir, se décompose naturellement dans ses éléments, gaz sulfureux et soufre, comme le ferait l'acide sulfurique anhydre, s'il devenait libre à une température voisine du rouge. Ce dernier $\dddot{S}$ se décomposerait en 2 vol. de gaz sulfureux et 1 vol. d'oxygène.

Donnons pour exemple la combinaison du zinc et de l'acide sulfureux, en contact avec l'eau et un acide :

$$\left.\begin{matrix}\dot{S}\,Zn \\ H^2O + \dddot{S}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}Zn\,\dddot{S} \\ H^2\,\ddot{S}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}H^2O \\ \frac{S}{2}\,O + \text{gaz sulfureux.} \\ \frac{S}{2}\ \text{libre.}\end{matrix}\right.$$

De même le prétendu bi-hypo-sulfite de potasse se décomposerait par l'acide sulfurique comme suit :

$$\left.\begin{matrix}\dot{K} + \ddot{S}\,S \\ \dddot{S} + Aq\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\dot{K}\,\dddot{S} \\ \ddot{S}\ \text{gaz sulfureux soluble.} \\ S\ \text{libre.}\end{matrix}\right.$$

Il y a encore d'autres combinaisons que l'on a considérées comme des hypo-sulfites, et qui, d'après M. Berzélius, auraient des capacités de saturation différentes.

On n'aurait plus $RO + \dot{S}$

ou $RO + S^2O^2$

mais $RO + S^3O^3$

Ce dernier mode de combinaison sera sans doute plus tard envisagé et représenté d'une manière plus simple.

27. En résumé, il y a trois combinaisons du soufre et de l'oxygène qui ont pu être isolées ($\ddot{S}$, $\dddot{\bar{S}}$, $\dddot{S}$) ; deux composés correspondants à $\ddot{S}$, $\dddot{S}$ ont été obtenues dans les mêmes circonstances avec le sélénium et le tellure

combinés à l'oxygène, savoir $\ddot{Se}$, $\dddot{Se}$, $\ddot{Te}$, $\dddot{Te}$: il ne reste donc, pour ces derniers corps, qu'à obtenir les composés analogues à l'acide hypo-sulfurique. Si les composés $\ddot{Se}$ $\ddot{Te}$ sont doués d'une énergie électro-négative assez grande, on obtiendra avec eux toutes les combinaisons correspondantes à celles qui se forment par l'action de l'acide sulfureux sur les métaux, ou par celles du soufre sur les sulfites.

Représentons maintenant en formules la composition moléculaire des différents composés déjà obtenus, et celle des composés que l'on pourra sans doute obtenir par la suite quand on connaîtra mieux encore les conditions de combinaison des corps, ainsi que les moyens d'isoler les composés une fois formés.

Composés connus.

1 at. soufre............ 2 vol. oxygène.........	= 2 vol. gaz sulfureux.
2 vol. gaz sulfureux... 1 vol. oxygène.........	= 2 vol. acide sulfurique.
2 vol. gaz sulfureux... 1 at. soufre............	= acide des bi-hypo-sulfides.
4 vol. gaz sulfureux... 1 vol. oxygène........	+ Aq. = acide hypo-sulfurique.
1 at. sélénium........ 2 vol. oxygène........	= 2 vol. gaz sélénieux.
2 vol. gaz sélénieux... 1 vol oxygène.........	= 2 vol. acide sélénique.
1 at. tellure........... 2 vol. oxygène........	= 2 vol. gaz tellureux.
2 vol. gaz tellureux... 1 vol. oxygène........	= acide tellurique.

Composés non encore connus et qui restent à découvrir.

2 vol. gaz sélénieux... 1 at. soufre...........	+ une base AB	=	SELS formés par des acides analogues à celui qui existe dans les bi-hypo-sulfides.
2 vol. gaz sélénieux... 1 at. sélénium	+ une base AB		
2 vol. gaz sélénieux... 1 at. tellure...........	+ une base AB		
2 vol. gaz tellureux... 1 at. soufre...........	+ une base AB		
2 vol. gaz tellureux... 1 at. sélénium........	+ une base AB		
2 vol. gaz tellureux... 1 at. tellure...........	+ une base AB		
2 vol. gaz sulfureux... 1 at. sélénium	+ une base AB		
2 vol. gaz sulfureux... 1 at. tellure...........	+ une base AB		

4 vol. gaz sélénieux...
1 vol. oxygène........ } = acide hypo-sélénique.

4 vol. gaz tellureux...
1 vol. oxygène........ } = acide hypo-tellurique.

Enfin, il reste à découvrir les combinaisons :

2 vol. gaz sélénieux + R
2 vol. gaz tellureux + R

correspondants aux composés :

2 vol. gaz sulfureux + Zn
2 vol. gaz sulfureux + Fe, etc.,

et de plus tous les composés salins qui peuvent résulter de l'union de ces composés binaires entre eux.

Combinaisons du soufre, du sélénium et du tellure entre eux.

28. En principe, on doit reconnaître que ces corps peuvent se combiner entre eux, et que leurs composés doivent correspondre à ceux que nous avons obtenus avec l'oxygène; mais lorsqu'il s'agit de le prouver par l'expérience pour tous les composés, on rencontre des difficultés qui résultent des causes suivantes :

1° De ce que le pouvoir électro-négatif de l'un de ces corps par rapport à l'autre doit être excessivement faible, le sélénium, le tellure et le soufre ayant de nombreuses analogies;

2° De ce que leurs composés n'ont que peu de stabilité;

3° Et enfin de ce que les propriétés physiques de ces corps sont si rapprochées, que, quand bien même la combinaison vient à s'effectuer, il est très-difficile de séparer l'excédant de l'un ou de l'autre sans détruire le composé.

En se rappelant en outre que les corps qui ont le plus d'analogies physiques, ont une disposition toute particulière à former entre eux un grand nombre de combinaisons, on comprendra combien il est difficile d'obtenir des composés en proportions définies, lorsqu'on fait agir directement ces corps les uns sur les autres, et l'on pourra s'expliquer pourquoi on n'a pu arriver à des composés définis que par des voies indirectes.

C'est ainsi qu'on a dû décomposer, au moyen du gaz sulfide hydrique, les acides sélénieux et tellureux, pour obtenir les sulfides sélénieux et tellureux formés de :

$$\left.\begin{array}{l}\text{1 at. de sélénium.}\\ \text{2 at. de soufre....}\end{array}\right\} = \text{sulfide sélénieux,}$$

1 at. de tellure....
2 at. de soufre.... } = sulfide tellureux;

ce que démontrent les équations ci-dessous :

$$H^4 S^2 \ddot{Se} \begin{cases} = H^4 O^2 \\ = Se S^2 \end{cases}$$

$$H^4 S^2 \ddot{Te} \begin{cases} = H^4 O^2 \\ = Te S^2 \end{cases}$$

Dans cette série, où le soufre remplace l'oxygène, il reste, comme on le voit, à obtenir des sulfides correspondants à l'acide sulfurique. Ces composés, d'après les analogies, devront prendre naissance dans des conditions semblables à celles où l'acide sulfurique s'est formé, en plaçant, par exemple, les sulfides sélénieux et tellureux en présence du soufre et d'un sulfo-base, comme on a dû placer les acides sélénieux et tellureux en présence de l'oxygène et d'un oxybase, pour obtenir les acides sélénique et tellurique. Il est même probable qu'on ne pourra les isoler qu'au moyen d'une base qui serait aux sulfides tellurique et sélénique, ce qu'est l'eau à l'acide sulfurique.

S'il existait une assez grande différence entre le sélénium et le tellure pour que le premier pût jouer envers le second le rôle électro-négatif, il n'y aurait pas de raison pour qu'on n'obtînt pas toutes les combinaisons correspondantes à celles de l'oxygène avec les mêmes corps.

Combinaisons de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure, ces corps faisant fonction d'éléments électro-positifs avec le fluor, le chlore, le brôme et l'iode, ceux-ci faisant fonction d'éléments électro-négatifs.

29. Parmi les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, nous en connaissons un certain nombre dans

lesquelles l'oxygène joue évidemment un rôle électro-négatif, et qui doivent par conséquent figurer dans un autre chapitre. Il en est une au sujet de laquelle nous ne pouvons nous prononcer aujourd'hui; car nous ignorons si l'oxygène y entre comme élément électro-positif ou comme élément électro-négatif : aussi nous l'examinerons en même temps que les précédentes.

Quant aux combinaisons du soufre, du sélénium et du tellure, il règne aussi quelque incertitude relativement au rôle que jouent ces corps dans un certain nombre de composés; mais pour d'autres, le rôle électro-positif du sélénium et du tellure est bien déterminé.

Ce qu'il y a de bien certain, c'est que jusqu'à présent on n'a obtenu avec le chlore combiné directement au sélénium et au tellure que des composés correspondants à l'acide sélénieux et tellureux. Il devait en être ainsi, puisque ces radicaux, en présence de l'oxygène, ont donné par leurs combinaisons directes des acides sélénieux et tellureux. On aurait pu cependant obtenir des chlorides séléniques et telluriques; mais pour cela il aurait fallu se placer dans des circonstances favorables. Ne perdons jamais de vue celles où les acides séléniques et telluriques ont pris naissance, et nous resterons convaincus qu'il n'y a de chance pour arriver à la formation de ces chlorides, qu'en plaçant les chlorides sélénieux et tellureux en présence du chlore et d'un chloro-base.

Le soufre est beaucoup plus rapproché de l'oxygène: aussi a-t-il, comme ce dernier corps, une tendance à se comporter comme corps électro-négatif dans les composés qu'il peut former avec le chlore.

Ce groupe de combinaisons n'a été que peu étudié, et il ne nous reste pas grand'chose à en dire. Nous nous

bornerons donc à indiquer dans un tableau le petit nombre des combinaisons obtenues et le grand nombre de celles qui n'ont point encore été découvertes.

Cl^4S	= Chloride sulfureux	?
$(Cl^4S) + Cl^2$	= Chloride sulfurique	*inconnu.*
Fl^4S	= Fluoride sulfureux	*inconnu.*
$(Fl^4S) + Cl^2$	= Fluoride sulfurique	*inconnu.*
Br^4S	= Brômide sulfureux	?
$(Br^4S) + Br^2$	= Brômide sulfurique	*inconnu.*
I^4S	= Iodide sulfureux	?
$(I^4S) + I^2$	= Iodide sulfurique	*inconnu.*
Cl^4Se	= Chloride sélénieux	*connu.*
$(Cl^4Se) + Cl^2$	= Chloride sélénique	*inconnu.*
Fl^4Se	= Fluoride sélénieux	*inconnu.*
$(Fl^4Se) + Fl^2$	= Fluoride sélénique	*inconnu.*
Br^4Se	= Brômide sélénieux	*connu.*
$(Br^4Se) + Br^2$	= Brômide sélénique	*inconnu.*
I^4Se	= Iodide sélénieux	*connu.*
$(I^4Se) + I^2$	= Iodide sélénique	*inconnu.*
Cl^4Te	= Chloride tellureux	*connu.*
$(Cl^4Te) + Cl^2$	= Chloride tellurique	*inconnu.*
Fl^4Te	= Fluoride tellureux	*connu.*
$(Fl^4Te) + Fl^2$	= Fluoride tellurique	*inconnu.*
Br^4Te	= Brômide tellureux	*connu.*
$(Br^4Te) + Br^2$	= Brômide tellurique	*inconnu.*
I^4Te	= Iodide tellureux	*connu.*
$(I^4Te) + I^2$	= Iodide tellurique	*inconnu.*

Indépendamment des combinaisons que nous avons retracées dans le tableau précédent, on peut encore espérer d'arriver à d'autres composés correspondants à l'acide hypo-sulfurique; car de même que nous avons 4 vol. gaz sulfureux + 1 vol. oxygène = acide hypo-sulfurique, de même aussi nous pourrions produire les

composés $(Cl^4 S^2) + Cl^2 = Cl^8 S^2 + Cl^2$, chloride hyposulfurique. Enfin, si nous parvenions à substituer à l'élément négatif Cl^2 les corps analogues au chlore, une foule de composés pourraient encore naître de cette substitution.

Nous aurions à examiner ici les combinaisons de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure avec le bore, le silicium, le phosphore et l'arsenic, si ces quatre derniers corps, par rapport aux corps amphygènes, faisaient fonction d'éléments (—). Mais il n'en est point ainsi, et nous n'étudierons en conséquence les composés que l'on obtient par la combinaison de ces corps entre eux, que lorsque nous serons dans le cas d'envisager le soufre, le sélénium et le tellure comme jouant le rôle d'éléments (—) [1].

Fluor, chlore, brôme et iode, radicaux électro-positifs en combinaison avec les corps qui, par rapport à eux, font fonction de corps électro-négatifs.

30. Ces radicaux diffèrent essentiellement de ceux du premier groupe que nous avons étudiés précédemment. Ainsi, tandis que le soufre, le sélénium et le tellure se combinent directement avec l'oxygène, le chlore, le brôme et l'iode ne peuvent s'unir à ce gaz qu'à l'état naissant. D'autre part, le soufre, le sélénium et le tellure ne se combinent aux métaux qu'à une température élevée. Les composés immédiats qui en résultent n'offrent point les caractères des sels, tandis que le chlore, le brôme et l'iode se combinent avec un grand nombre de métaux à la température ordinaire et forment des composés qui ont l'aspect salin. Enfin, le soufre, le sélénium

[1] Voyez *Combinaisons du bore et du silicium avec l'oxygène et le soufre.*

et le tellure sont insolubles dans l'eau; au contraire, le chlore, le brôme et l'iode s'y dissolvent, et peuvent même constituer des composés définis avec ce liquide.

Il nous paraît inutile d'accumuler ici les faits nombreux qui établissent l'énorme différence existant entre les corps amphygènes et les corps halogènes : aussi passerons-nous immédiatement à l'étude de leurs composés.

Combinaisons du fluor, du chlore, du brôme et de l'iode avec l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure, El (—).

31. De ces quatre corps il n'y a que les trois derniers qui aient été mis en combinaison avec l'oxygène. Le premier n'a pu encore y être combiné par des raisons qui se déduiront naturellement de l'examen des conditions dans lesquelles les trois autres corps se combinent.

32. *Composés oxydés.* Les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, le brôme et l'iode ne peuvent se faire que dans des circonstances particulières. Nous commencerons par étudier de préférence les composés du chlore, parce que ce corps se présente plus communément à nous que les deux autres, et parce qu'en outre l'étude des composés auxquels il peut donner naissance, nous servira à préciser les conditions qui président aux combinaisons de l'oxygène avec le brôme et l'iode, et nous mettra à même de nous fixer à l'avance sur le nombre de composés qu'il est possible d'obtenir avec ces deux analogues du chlore.

On a annoncé l'existence de six composés qui résulteraient de l'union du chlore avec l'oxygène. En voici les noms :

Acide hyper-chlorique	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$
Acide chlorique	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$
Oxyde chlorique	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$
Acide chloreux	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$
Oxyde chloreux	$\dot{\mathrm{Cl}}$
Acide hypo-chloreux	$\dot{\mathrm{Cl}}$

De toutes ces combinaisons, les deux premières seules ne laissent aucun doute sur leur existence. Quant aux quatre autres, les chimistes, quoique d'accord sur la possibilité de former par le chlore et l'oxygène des composés avec des quantités d'oxygène inférieures à celles qui se trouvent dans les acides hyper-chlorique et chlorique, ne le sont pas encore sur la véritable composition des oxydes chlorique et chloreux et des acides chloreux et hypo-chloreux.

Le chlore ne se combine à l'oxygène qu'autant qu'on le lui présente à l'état naissant et sous l'influence d'une base puissante. Cette base peut être choisie parmi les suivantes : $\dot{\mathrm{K}}$, $\dot{\mathrm{Na}}$, Li, $\dot{\mathrm{Ba}}$, $\dot{\mathrm{Sr}}$, $\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Ag}}$, $\dot{\mathrm{Hg}}$. Il y a cependant des motifs particuliers qui doivent fixer notre choix plutôt sur les unes que sur les autres. La facilité de séparer les produits qui peuvent prendre naissance, la nature des bases et enfin une question d'économie, sont autant de raisons pour motiver des préférences.

D'après des considérations de ce genre, nous employons habituellement pour arriver aux composés du chlore, les oxydes potassique, calcique et mercurique : le premier, parce que les sels qui en résultent cristallisent facilement, ce qui favorise la séparation des liqueurs dans lesquelles il prend naissance, et les deux autres, parce qu'ils conduisent à la formation d'un composé qu'on n'obtient que difficilement avec d'autres oxydes.

Puisque le chlore ne se combine avec l'oxygène que sous l'influence d'une base puissante, quelle sera la réaction qui aura lieu entre l'oxyde potassique et le chlore? Pour résoudre cette question rappelons-nous ce qui suit :

1° Que le chlore se combine directement avec la plupart des métaux, ainsi que nous l'avons établi en tête de ce chapitre;

2° Que le chlore décompose lui-même, sans le secours d'autres corps, un grand nombre d'oxydes[1].

Ceci établi, nous pourrons admettre que, si le chlore et l'oxyde potassique se trouvent en contact, l'oxygène de l'oxyde potassique et le chlore doivent se mettre en équilibre par rapport au potassium. Ce métal se partageant entre le chlore et l'oxygène, on peut se représenter les éléments au moment où ils sont en présence comme de l'oxygène et de l'oxyde potassique, du chlore et du chlorure potassique et un excès d'oxyde potassique (base), le tout sous l'influence de l'eau.

Or, comme nous avons posé en principe que la présence d'une base salifiable puissante détermine toujours la formation d'un acide, il est évident que, dans le cas dont il s'agit, le chlore excédant et l'oxygène de l'oxyde potassique décomposé, doivent s'unir pour former ensuite un sel avec la potasse. Si dans une condition déterminée il ne peut se produire qu'un seul composé entre deux corps capables de s'unir en plusieurs proportions, il est certain que la nature de ce composé salin pourra varier en raison du degré de température que l'on fera subir aux corps mis en contact, ou bien en raison de la pesanteur spécifique de la dissolution employée.

[1] Voyez *Action du chlore sur les oxydes.*

La réaction du chlore sur l'oxyde potassique est des plus nettes. Ce qui la rend surtout digne de notre attention, c'est qu'elle nous prouve clairement la simplicité des moyens dont la nature fait usage pour créer tous les composés variés qu'elle nous offre ; d'où il résulte que nous nous éloignons toujours d'elle et du vrai, quand pour l'explication des phénomènes chimiques, nous établissons des théories compliquées et diffuses.

Quand on prend une dissolution aqueuse et concentrée d'oxyde potassique, et qu'on y fait arriver un courant de chlore gazeux, on voit se manifester des phénomènes dus à la réaction des corps qui se trouvent en présence. La liqueur d'abord fortement alcaline, perd peu à peu cette propriété, et finit même par en manifester une toute opposée. D'incolore et transparente qu'elle était, elle prend une teinte jaunâtre et laisse déposer des cristaux feuilletés de chlorate potassique, qui, recueillis et mis en contact avec des charbons, activent la combustion.

Les eaux mères de ces cristaux évaporées jusqu'à un certain point, laissent encore déposer quelque peu de chlorate potassique ; concentrées davantage, elles ne donnent plus qu'un sel qui a tous les caractères du chlorure potassique.

En résumé, la dissolution concentrée de l'oxyde potassique en contact avec du chlore en excès, se transforme en chlorate potassique et en chlorure potassique, d'après l'éq. suivante :

$$Cl^{12} + 6\,\dot{K} = \left\{ \begin{array}{l} \dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Cl}} \;= 1 \text{ éq. chlorate potassique.} \\ Cl^{10}\,K^{5} = 5 \text{ éq. chlorure potassique.} \end{array} \right.$$

Si au lieu d'opérer ainsi qu'il vient d'être dit, on fait usage d'une dissolution d'oxyde potassique étendue d'eau, d'autres phénomènes s'observent : la liqueur ne

laisse point déposer de cristaux; elle jouit au plus haut degré du pouvoir décolorant, ne contient point d'acide chlorique, dégage du chlore par l'action des acides, et enfin, chauffée pendant un certain temps jusqu'à l'ébullition, peut donner naissance à du chlorate potassique; après quoi elle se trouve avoir perdu toutes les propriétés qu'elle possédait avant d'avoir éprouvé l'action de la chaleur.

L'eau qui, employée en différentes proportions, paraît avoir apporté de si notables variations dans les produits résultant de l'action du chlore et de la potasse, n'a cependant agi qu'indirectement sur eux, car les changements survenus pendant leur saturation ne doivent être attribués qu'à la chaleur. L'action exclusive de celle-ci se trouve confirmée en ce que, sous l'influence unique de cet agent, certain chlorate ou l'acide chlorique se transforme en hyper-chlorate ou acide hyper-chlorique. On conçoit d'ailleurs que les produits puissent varier suivant que l'on met en contact avec le chlore des dissolutions de potasse concentrées ou étendues, les premières pouvant pendant la réaction produire une plus grande quantité de chaleur que les secondes.

Faisons voir, par quelques exemples, que la chaleur seule, en agissant sur des corps employés dans le même rapport, peut donner naissance à des produits distincts.

Dans l'action la plus simple du chlore sur l'oxyde potassique, on obtient une dissolution qui contient du chlore, de l'oxygène et du potassium, dans le rapport Cl^2 KO. Or, c'est par l'action de la chaleur sur ces éléments, qu'on peut arriver au composé le plus élevé auquel le chlore donne naissance, en se combinant avec l'oxygène. C'est donc de cette combinaison

($Cl^2 KO$) que nous devons partir pour l'explication des phénomènes que produit la chaleur sur le chlore et l'oxyde potassique.

Température basse ou dissolution étendue.

$$RO\,Cl^2 \times 2 = R^2 O^2 Cl^4 = \begin{cases} RO + Cl^2 O = 1 \text{ éq. hypo-chlorite.} \\ Cl^2 + R = 1 \text{ éq. chlorure.} \end{cases}$$

$$RO\,Cl^2 \times 4 = R^4 O^4 Cl^8 = \begin{cases} RO + Cl^2 O^3 = 1 \text{ éq. chlorite.} \\ Cl^6 + R^3 = 3 \text{ éq. chlorure.} \end{cases}$$

Température un peu élevée ou dissolution concentrée.

$$RO\,Cl^2 \times 6 = R^6 O^6 Cl^{12} = \begin{cases} RO + Cl^2 O^5 = 1 \text{ éq. chlorate.} \\ Cl^{10} + R^5 = 5 \text{ éq. chlorures} \end{cases}$$

Température de + 200°.

$$RO\,Cl^2 \times 8 = R^6 O^8 Cl^{18} = \begin{cases} RO + Cl^2 O^7 = 1 \text{ éq. hyper-chlorate.} \\ Cl^{14} + R^7 = 7 \text{ éq. chlorure.} \end{cases}$$

On voit par ces formules que, lorsque l'oxygène, le chlore et le potassium se trouvent en présence dans les mêmes rapports, ils n'ont besoin que d'une élévation de température pour former les divers produits qui peuvent naître de l'union de ces corps entre eux.

En chauffant les composés oxydés du chlore, on obtient une nouvelle preuve de ce que nous venons de dire relativement à l'action du calorique; car plusieurs chimistes ont constaté que l'acide existant dans les chlorures d'oxyde se transforme par la chaleur en acide chlorique. Nous devons à M. Serrulas d'excellents procédés pour la préparation de l'acide hyper-chlorique; ils consistent simplement, l'un à distiller de l'acide chlorique, et l'autre à faire subir au chlorate pôtassique l'action d'une température convenablement élevée.

Nous ne pouvons que difficilement nous représenter la composition moléculaire de toutes les combinaisons du chlore que nous venons de passer en revue; car,

d'une part, le peu de stabilité que possèdent ces composés oxydés une fois isolés, et, de l'autre, l'impossibilité où l'on se trouve d'isoler l'acide chloreux, sont autant de difficultés qui viennent s'ajouter à celles que présente le sujet lui-même. Néanmoins il nous paraît que la composition moléculaire de l'acide chlorique est = à 4 vol. $Cl^2 O^4 + O$; car en altérant $Cl^2 O^5 KO$ par l'acide sulfurique, on obtient $Cl^2 O^4$, ce qui vient à l'appui de la manière dont nous envisageons cette combinaison. Quant à celle de l'acide hyper-chlorique, elle fixe depuis longtemps notre attention; mais nous n'avons pas encore été assez heureux pour arriver à une solution satisfaisante. Il ne suffit pas seulement de créer un radical hypothétique, tel que $Cl^2 O^6$, qui, combiné avec l'oxygène, nous permettrait de représenter l'acide hyper-chlorique par $Cl^2 O^6 + O$, mais il faut que des faits établissent et consolident cette opinion.

Relativement à l'acide hypo-chloreux que l'on obtient par l'action du chlore sur l'oxyde mercurique, la difficulté d'en connaître la composition moléculaire est encore plus grande; car nous ignorons complétement si dans ce composé c'est l'oxygène ou le chlore qui joue le rôle de radical. Quelques réactions nous portent à croire que l'acide hypo-chloreux est le premier degré d'oxydation du chlore, et d'autres tendent à nous prouver le contraire. Il faut donc soumettre ce corps à une série d'expériences, afin de connaître définitivement l'état dans lequel l'oxygène se trouve dans ce composé. S'il y joue le rôle de corps (+), on devra pouvoir former des combinaisons avec les chlorures basiques.

Aussitôt que l'on pourra mettre le fluor et le chlore en contact avec l'eau, il devra se produire de l'acide chlorique et de l'acide fluoride-hydrique. Ainsi l'isolement du fluor permettra d'ajouter un nouveau procédé

à ceux dont on se sert actuellement pour obtenir les composés du chlore avec l'oxygène.

33. *Composés du brôme avec l'oxygène.* Les composés du brôme avec l'oxygène sont moins nombreux que ceux du chlore. M. Ballard a fait connaître l'acide brômique, qui correspond à l'acide chlorique. Le même chimiste pense que le brôme en contact avec l'oxyde mercurique, doit produire un acide hypo-brômeux correspondant à l'acide hypo-chloreux.

Le brôme s'unit à l'oxygène dans des conditions identiques à celles que l'on a dû réaliser pour favoriser l'union du chlore avec l'oxygène; en conséquence une base salifiable puissante et le brôme, en présence de l'eau, donneront naissance à un brômure et à un brômate.

En faisant usage de brôme et d'oxyde potassique, on a pour formule de la réaction :

$$Br^{12} + 6\,KO = \begin{cases} Br^2O^5 + K = 1 \text{ éq. brômate potassique.} \\ Br^{10}K^5 \quad = 5 \text{ éq. brômure potassique.} \end{cases}$$

On peut aussi mettre l'oxygène en combinaison avec le brôme, en faisant réagir simultanément sur l'eau le chlore et le brôme. L'hydrogène de l'un des éléments de ce composé se combinant de préférence avec le chlore, l'oxygène de l'eau se trouve dans des conditions favorables pour s'unir au brôme, et constitue l'acide brômique. Cette réaction a lieu d'après la formule suivante :

$$Cl^{10}Br^2 + H^{10}O^5 = \begin{cases} Cl^{10}H^{10} = 5 \text{ éq. chloride hydrique.} \\ Br^2O^6 \;= 1 \text{ éq. acide brômique.} \end{cases}$$

Il n'y a plus alors qu'à saturer la dissolution de ces deux acides par une base convenablement choisie, pour que le chlorure plus soluble que le brômate soit susceptible d'être séparé.

L'acide hyper-brômique n'a point encore été obtenu,

non plus que les composés $Br^2 O^1$, $Br^2 O^3$, correspondants à $Cl^2 O^1$ et $Cl^2 O^3$.[1]

34. *Composés de l'iode avec l'oxygène.* D'après quelques chimistes, l'iode se combine en trois proportions avec l'oxygène pour constituer les acides hyper-iodique, iodique et iodeux. L'existence de ce dernier acide est encore problématique selon nous. Nous ne ferons donc mention que des deux premiers, qui ont été isolés dans un état de pureté.

L'acide iodique prend naissance dans plusieurs circonstances, qui peuvent faire croire que l'iode jouit d'une plus grande tendance à s'unir à l'oxygène que le chlore et le brôme.

En contact avec des bases puissantes, l'iode se transforme en iodure et iodate.

EXEMPLES.

$$I^{12} + K^6 O^6 = \begin{cases} KO + I^2 O^5 = 1 \text{ éq. iodate potassique.} \\ K^5 I^{10} = 5 \text{ éq. iodure potassique.} \end{cases}$$

$$I^{12} Ba^6 O^6 \quad \begin{cases} Ba O + I^2 O^5 = \text{iodate barytiq. insoluble.} \\ B^5 I^{10} = 5 \text{ éq. iod. barytiq. soluble.} \end{cases}$$

Si l'on était dans l'obligation d'oxyder l'iode par une base, on devrait donner la préférence à la baryte, parce que l'iodate barytique étant insoluble, sa séparation d'avec l'iodure serait facile et conduirait plus directement à l'isolement de l'acide iodique[2].

L'iode, sous l'influence de l'eau en contact avec le chlore ou le brôme, s'oxyde toujours. Si ces deux derniers sont en excès, il se produit de l'acide iodique et un hydracide avec l'autre corps halogène.

[1] Les expériences de M. Berzélius paraissent prouver l'existence de ce composé ($Cl^2 O^3$).

[2] Voyez *Règles pour la préparation des acides.*

$$\left.\begin{array}{l} Cl^{10}\ I^2 \\ H^{10}\ O^5 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} I^2\ O^5 & = 1 \text{ éq. acide iodique.} \\ H^{10}\ Cl^{10} & = 5 \text{ éq. chloride hydrique.} \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l} B^{10}\ I^2 \\ H^{10}\ O^5 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} I^2\ O^5 & = 1 \text{ éq. acide iodique.} \\ H^{10}\ I^{10} & = 5 \text{ éq. brômide hydrique.} \end{array}\right.$$

L'acide iodique se produit encore par l'oxydation de l'iode, au moyen de l'acide nitrique ou de l'oxyde chlorique, circonstances dans lesquelles on ne voit nullement le chlore et le brôme se combiner avec l'oxygène.

L'acide hyper-iodique ne peut être formé dans des conditions comparables à celles de son analogue (l'acide hyper-chlorique). On ne parvient même à combiner les éléments qui doivent le constituer, qu'en traitant l'iodate potassique par le chlore. Une certaine quantité d'oxygène est alors déplacée par le chlore, et transforme l'acide iodique en acide hyper-iodique.

Suivant M. Mitscherlich, il existerait une troisième combinaison de l'iode avec l'oxygène (l'acide iodeux), laquelle se formerait par la décomposition de l'eau au moyen du chloride iodeux; mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour que ce fait soit définitivement acquis à la science.

Si l'acide hypo-chloreux a réellement la composition qu'on lui assigne, l'iode, en contact avec l'oxyde mercurique doit donner naissance à un nouveau composé oxydé (l'acide hypo-iodeux). Il serait donc intéressant de faire des recherches sur les moyens d'obtenir ce composé, pour s'assurer si en effet sa composition peut s'exprimer par la formule $I^2\,O$, correspondante à celle de $Cl^2\,O$ (l'acide hypo-chloreux); car alors la composition de ce dernier acide trouverait une confirmation dont elle a besoin en raison de la marche *analytique indirecte* qu'a suivie M. Ballard, pour établir les proportions des principes constituants de l'acide hypo-

chloreux. Espérons que le travail que ce chimiste nous a annoncé sur l'acide hypo-brômeux s'étendra à l'acide hypo-iodeux, et que nous saurons à quoi nous en tenir sur la composition de tous ces composés remarquables.

On comprendra facilement, d'après ce que nous avons dit des conditions dans lesquelles on parvient à combiner le chlore, le brôme et l'iode avec l'oxygène, que la découverte de l'acide fluorique ($Fl^2 O^5$), de l'acide hyper-fluorique ($Fl^2 O^7$), etc., est subordonnée à celle du fluor; car on a dû remarquer que l'oxydation de tous les corps halogènes n'a lieu qu'autant qu'on les présente libres à une base puissante sous l'influence de l'eau, et que celle de l'iode seulement s'accomplit par l'action d'un corps composé contenant de l'oxygène condensé. Si, au moyen des corps oxydants, nous pouvions transformer les fluorures, chlorures, brômures et iodures en fluates, chlorates, brômates et iodates, comme nous transformons les séléniures et les sulfures en séléniates et en sulfates, nous ne serions pas dans l'obligation d'employer les corps isolés, et par conséquent d'attendre la découverte du fluor pour arriver à la formation des fluates.

Pour comprendre pourquoi des oxydations de ce genre n'ont pas lieu, il suffit de connaître l'action de la chaleur sur les chlorates, brômates et iodates, ainsi que la manière dont se comportent les acides anhydres et hydratés sur les chlorures, brômures et iodures.

35. *Composés sulfurés.* Ce qui a été dit du soufre dans les combinaisons qu'il forme, ce que nous savons de son analogie avec l'oxygène, devrait nous faire penser que ce corps, en contact avec le fluor, le chlore, le brôme et l'iode, produit tous les composés correspondants à ceux auxquels l'oxygène donne naissance; qu'ainsi on pourrait obtenir les composés :

$Cl^2 S^5$ $Cl^2 S^7$, corresp[ts] aux acides chlor. et hyper-chlor.
$Br^2 S^5$ — brômique.
$I^2 S^5$ $I^2 S^7$ — iodique et hyper-iod.

Cependant il n'en est point encore ainsi, et de toutes les combinaisons qui se rangent dans cette série, nous ne connaissons que $Cl^2 S^2$, correspondant à un composé inconnu ou non encore isolé du chlore et de l'oxygène ($Cl^2 O^2$).

On trouve la cause de cette anomalie dans les circonstances où les composés prennent naissance. En effet, ce n'est que par la réaction du chlore et de l'oxyde potassique sous l'influence de l'eau et de différents degrés de températures, que l'on est parvenu à réaliser les nombreux composés auxquels le chlore donne naissance, en se combinant avec l'oxygène. Or, si le soufre est réellement l'analogue de l'oxygène, s'il peut comme lui être un El (—) par rapport au chlore, nous pourrons réaliser ces composés, en mettant le chlore en présence d'un sulfo-base, et en opérant les combinaisons à l'abri du contact de l'eau, de l'air sec et de l'air humide.

En traitant les sulfures par le chlore, on parvient à faire des combinaisons cristallines et définies qui méritent de fixer l'attention des chimistes; car leur étude est en quelque sorte un acheminement à la connaissance des chloro-sulfates, ou des sulfo-chlorates, ou peut-être même à celle de ces deux classes de sels. La plus grande difficulté ne consiste pas à obtenir ces composés salins, mais à isoler les sulfides et les chlorides une fois formés, parce que, de même qu'un certain nombre d'oxacides, ils ne peuvent exister libres qu'autant qu'ils se trouvent en présence d'une base ou de l'eau.

Dans la série de ces combinaisons on ne trouve pas de composés comparables à l'eau, car le sulfide et le

chloride hydrique ne remplissent pas le même rôle basique que ce liquide.

36. *Composés séléniés et tellurés.* On ne connaît pas de combinaisons du sélénium et du tellure dans lesquelles ces corps remplissent le rôle de corps (—). La manière dont ils se comportent avec le chlore ne nous permet pas de penser qu'ils puissent remplacer l'oxygène dans les composés qu'ils forment avec le chlore, le brôme et l'iode.

Combinaisons du fluor, du chlore, du brôme et de l'iode, éléments (+) avec le fluor, le chlore, le brôme et l'iode, éléments (—).

37. Le fluor n'étant point encore isolé, nous n'avons pas eu à étudier les composés avec le chlore, le brôme et l'iode. Quant aux composés auxquels les trois autres corps donnent naissance, ils ne doivent résulter que de l'union :

1° Du brôme (+) avec le chlore (—);
2° De l'iode (+) avec le chlore (—);
3° De l'iode (+) avec le brôme (—).

S'il n'est pas possible d'en prévoir d'autres, c'est parce qu'un même corps ne peut jouer par rapport à lui-même deux rôles opposés, et parce que le rôle (—) du chlore par rapport au brôme et à l'iode et celui du brôme par rapport à l'iode semblent mettre obstacle à ce qu'on parvienne jamais à faire un iodide chlorique ou un brômide chlorique.

On a vu que trois ordres de composés peuvent résulter de l'union des corps halogènes entre eux. Les conditions à remplir pour que ces combinaisons s'opèrent sont faciles, puisqu'il suffit pour les réaliser de mettre les corps en contact.

[redacted]

Le brôme se combine directement au chlore, et il en résulte un composé qui correspond à l'acide brômique, le chloride brômique ($Cl^{10} Br^2$).

L'iode s'unit aussi directement au chlore, et deux composés peuvent résulter de cette combinaison. L'un d'eux est liquide et se forme toutes les fois que l'iode est en excès; on lui assigne la formule $I^2 Cl^6$, qui correspond à l'acide iodeux. L'autre, solide, se produit, au contraire, quand le chlore est en excès : il paraîtrait correspondre à l'acide iodique, et dans ce cas, sa composition aurait pu être représentée par $I^2 Cl^{10}$; mais des expériences récentes semblent devoir donner à ce corps une autre composition. Il est donc nécessaire que de nouvelles recherches soient faites sur ce composé et sur ses analogues, pour que l'on sache à quoi s'en tenir sur sa composition définitive.

L'iode s'unit encore au brôme, et produit deux composés qui doivent correspondre à ceux que l'on obtient avec le chlore, le brômide iodeux et le brômide iodique.

Combinaisons du phosphore et de l'arsenic, radicaux ([illegible]).

38. Si l'on ne connaissait des caractères qui distinguent le phosphore et l'arsenic des corps appartenant au premier groupe, on pourrait, en partant de la propriété que possèdent ces deux corps, de se combiner directement avec l'oxygène, être conduit à établir une analogie entre eux et le soufre, le sélénium et le tellure. Mais ces trois derniers forment, par leurs combinaisons avec les autres corps simples, des sulfides, sélénides et tellurides, et, par suite, ils peuvent donner naissance à des sulfo-sels, séléni-sels et tellur-sels. Le phosphore

et l'arsenic ne nous offrent rien de semblable. Nous verrons même, en nous occupant des combinaisons hydrogénées, que des différences plus grandes encore se manifestent, tant dans le mode de condensation des éléments, que dans les propriétés des composés hydrogénés.

Quant au groupe des corps halogènes, il est superflu d'insister sur les caractères qui les différencient du phosphore et de l'arsenic; car, dans presque toutes les combinaisons qu'on est dans le cas de faire avec le phosphore et l'arsenic, on trouve des propriétés qui les éloignent du fluor, du chlore, du brôme et de l'iode.

Après avoir signalé les principaux points de dissemblance qui existent entre le phosphore, l'arsenic et les corps appartenant aux deux groupes précédents, nous devons aussi retracer brièvement ici les caractères par lesquels l'arsenic et le phosphore se rapprochent l'un de l'autre.

Ces caractères ne peuvent ressortir de la comparaison de ces corps à l'état libre, mais seulement de celle de la composition d'un certain nombre de composés binaires du premier ordre, et surtout de la comparaison d'un grand nombre de propriétés physiques et chimiques, dont jouissent les phosphates et les arséniates, composés binaires du second ordre. L'analogie qui existe entre ces deux genres de sels est si grande, que de l'existence d'un phosphate naturel, on peut presque toujours conclure avec certitude celle d'un arséniate qui y correspond. Quand nous parvenons à former, au moyen de l'acide phosphorique et d'une base quelconque, un phosphate basique ou acide, nous arrivons toujours à un résultat identique par l'acide arsénique et la même base. Lorsqu'un phosphate peut se combiner avec une certaine quantité d'eau, l'arsé-

niate correspondant s'unit à son tour avec une même quantité de ce liquide. Un phosphate est-il insoluble, l'arséniate correspondant le sera également, et si le phosphate est soluble, l'arséniate l'est aussi.

Enfin, nous trouvons encore dans l'identité des formes cristallines des phosphates et des arséniates correspondants, une nouvelle preuve de l'analogie du phosphore et de l'arsenic.

39. *Composés oxydés.* Le phosphore s'unit directement à l'oxygène; mais comme les composés qui en résultent varient suivant les circonstances physiques où se trouvent placés le phosphore et l'oxygène au moment de leur union, on obtient avec ces corps toutes les combinaisons diverses dont suivent les formules :

a. $P^2 O^5$ anhydre ou + aq. acide phosphorique.
$P^6 O^{13}$ + Aq......... ac. phosphatiq. ou hypo-phosphoriq.
b. $P^2 O^3$ + $H^2 O$....... acide phosphoreux.
$P^4 O^3$ + Aq......... acide hypo-phosphoreux.
c. $P^2 O$ + ... oxyde de phosphore.

De ces cinq composés, il n'y en a que trois, *a*, *b*, *c*, qui puissent être considérés comme composés binaires du premier ordre. Les deux autres sont évidemment des composés binaires du second ordre.

C'est à tort que l'on a donné le nom d'*acide* au composé $P^6 O^{13}$; car il ne forme point de combinaison avec les bases : il cesse, au contraire, d'exister aussitôt qu'on le met en contact avec elles. Sa transformation en phosphite et en phosphate s'explique par sa composition, qui peut être représentée par 2 at. d'acide phosphorique .... $P^4 O^{10}$
et 1 at. d'acide phosphoreux .... $P^2 O^3$
$P^6 O^{13}$

L'acide hypo-phosphoreux n'est certainement pas non plus un acide simple; la manière dont il se dé-

compose, les circonstances dans lesquelles il prend naissance, l'impossibilité où l'on se trouve de former avec lui des composés correspondants avec d'autres corps que l'oxygène, sont autant de raisons pour nous faire penser que c'est un sel acide ayant pour base un phosphure hydrique. Quoi qu'il en soit de ces deux derniers corps, examinons comment on peut arriver à former les cinq combinaisons du phosphore avec l'oxygène.

A une température élevée, et sous l'influence de l'oxygène en excès, le phosphore se combine toujours de manière à produire le composé le plus riche en oxygène ($P^2 O^5$), l'acide phosphorique. Au moment où la combinaison a lieu, il y a dégagement d'une grande quantité de chaleur. Si l'oxygène est sec, l'acide phosphorique sera anhydre, et si au contraire il est humide, l'acide phosphorique s'emparera de l'eau et la retiendra au point qu'une base seule pourra l'en séparer.

L'acide phosphorique prenant ainsi naissance sous l'influence d'une température élevée, on conçoit qu'il puisse y avoir plusieurs procédés pour le préparer : aussi le verrons-nous figurer comme exemple dans presque toutes les règles d'oxydation des corps que nous serons dans le cas de donner.

En contact avec l'air humide à la température ordinaire et dans des conditions telles que cette température ne puisse pas s'élever, le phosphore s'oxyde lentement, et se transforme en un liquide, l'acide phosphatique ($P^6 O^{13}$). Il est clair que si la température pouvait s'élever, la formation de cet acide n'aurait point lieu, et que ce serait l'acide ($P^2 O^5$) qui se formerait. On comprendra de même que l'action de la chaleur pourrait le faire passer à l'état d'acide phosphorique[1].

[1] Voyez *Action de la chaleur sur les composés oxydés.*

Si l'on vient à enflammer le phosphore en présence d'une petite quantité d'air, ce corps s'oxyde et passe à l'état d'acide phosphoreux. Ainsi, quand on introduit du phosphore dans un petit flacon à ouverture étroite et qu'on l'enflamme, l'oxydation s'établit d'une manière lente, sans que la chaleur produite soit assez grande pour fondre le phosphore, et au bout d'un certain temps on trouve l'acide phosphoreux, qui ne peut exister à une température élevée, car dans ce cas il se transforme toujours en acide phosphorique et phosphure hydrique[1].

A la température ordinaire, le phosphore, en contact avec l'eau aérée ou tout autre liquide incapable d'agir par lui-même sur l'oxygène de l'air, s'oxyde et est bientôt recouvert d'une croûte, tantôt blanchâtre, tantôt jaune brunâtre. Cette croûte, recueillie et analysée, a toujours été envisagée comme formée d'oxygène, de phosphore et d'une certaine quantité d'eau. On n'est pas encore d'accord sur sa composition. D'après M. Leverrier, elle contient 196 de phosphore 25,26 d'oxygène, et, d'après M. Pelouse, 196 de phosphore et 33 d'oxygène.

Des expériences qui nous sont propres ne nous permettent d'adopter ni l'une ni l'autre de ces compositions : elles nous portent du reste à attribuer les différences qui existent entre les résultats obtenus par ces deux chimistes à la méthode d'analyse qu'ils ont suivie l'un et l'autre[2].

A une température élevée, l'oxyde phosphorique se décompose en phosphore et en acide phosphorique.

Pour obtenir les différents composés que nous avons passés en revue, on a toujours fait usage de phosphore

[1] Voyez *Action de la chaleur sur les acides.*
[2] Voyez *Règles à suivre pour l'analyse quantitative.*

libre. Si l'on met du phosphore en présence d'une base salifiable puissante et de l'eau, les éléments de ce dernier composé se dissocient de manière que l'oxygène s'unit à une partie du phosphore pour l'oxyder, et que l'hydrogène se combine à l'autre partie pour former un phosphure hydrique. La base salifiable retient l'oxacide en combinaison, et le phosphure hydrique peut se dégager [1].

Toutes les fois qu'un phosphure se trouve en contact avec l'eau et qu'il peut la décomposer, la formation du phosphure hydrique est toujours accompagnée de celle d'un hypo-phosphite. Jusqu'à présent on n'est point encore parvenu à produire cet acide, sans que la formation simultanée du phosphure hydrique n'ait eu lieu; en sorte que l'on est autorisé à l'envisager comme un acide composé ayant pour base le phosphure hydrique.

40. *Composés oxydés de l'arsenic.* On ne connaît que trois degrés d'oxydation de l'arsenic, dont deux correspondent aux acides phosphoreux et phosphorique. Quant à l'autre, la composition n'en est pas encore bien déterminée; mais, selon toute apparence, elle correspondra à celle de l'oxyde phosphorique, quand celui-ci aura été lui-même mieux étudié.

Dans la série d'oxydation de l'arsenic on n'a pas obtenu de combinaisons correspondantes aux acides phosphatique et hypo-phosphoreux; ce qui s'explique en comparant, comme nous l'avons fait, ces deux derniers acides à des sels à base de phosphure hydrique, car l'arséniure hydrique ne paraît pas jouer le rôle de base salifiable aussi facilement que le phosphure hydrique.

[1] Voyez *Action de l'eau sur les composés binaires du premier ordre.*

Si un jour l'on parvenait à démontrer que l'acide phosphatique n'est point un sel à base de phosphure hydrique, mais qu'il est produit par l'union de 2 at. d'acide phosphorique et 1 at. d'acide phosphoreux, on découvrirait bientôt quelle est la cause de l'absence de son composé correspondant dans la série de l'arsenic, parce que, comme nous allons l'établir, l'arsenic ne se comporte pas avec l'oxygène d'une manière complétement analogue à celle du phosphore.

L'arsenic placé en présence de l'oxygène à une température élevée, s'y combine avec dégagement de chaleur et de lumière. Le composé qui en résulte est de l'acide arsénieux ($As^2 O^3$), et non point de l'acide arsénique ($As^2 O^5$), comme cela devrait avoir lieu, si, dans des circonstances comparables, l'arsenic se comportait de la même manière que le phosphore, que nous avons vu à une température élevée se combiner directement avec l'oxygène pour former de l'acide phosphorique ($P^2 O^5$).

L'arsenic en contact avec l'air humide ou sous l'influence de l'eau aérée s'oxyde lentement. Il se transforme en une poudre, qui, recueillie, contient des proportions d'arsenic et d'oxygène non encore exactement déterminées.

La formation de l'acide arsénique n'a lieu qu'indirectement; car ce n'est qu'en mettant l'arsenic ou l'acide arsénieux en présence d'un excès d'oxygène et d'une base puissante qu'on parvient à le produire. On peut encore y arriver en oxydant l'acide arsénieux au moyen de l'oxygène naissant ou condensé, par exemple avec le chlore et l'eau, ou en faisant réagir l'acide nitrique sur l'acide arsénieux[1].

[1] Voyez *Modes de préparations des acides.*

Combinaisons du phosphore avec le soufre.

41. Le phosphore et le soufre se combinent directement, et il devait en être ainsi, puisque le phosphore s'unit directement avec l'oxygène. Les composés que l'on obtient avec ces deux corps ne sont point définis, parce que, d'une part, les propriétés physiques du phosphore et celles du soufre sont si rapprochées, qu'il est presque impossible de séparer l'excédant de l'un ou de l'autre de ces corps, formant un mélange avec le composé qui est produit, et parce que, de l'autre, la manière dont ces combinaisons se comportent en présence de l'eau, rend l'examen qu'on en voudrait faire excessivement difficile, pour ne pas dire impossible.

Si l'on n'obtient qu'avec peine les combinaisons du phosphore et du soufre en proportions définies, et en employant ces corps à l'état libre, il en est autrement lorsqu'on fait réagir le soufre sur des phosphures, ou, au contraire, du phosphore sur un polisulfure, car alors il y a formation d'un sulfo-phosphate. C'est donc de ces combinaisons qu'il faut chercher à isoler les sulfides phosphoreux et phosphorique pour en faire une étude complète.

Combinaisons de l'arsenic avec le soufre.

42. Avec l'arsenic et l'oxygène on obtient deux acides, l'acide arsénieux et l'acide arsénique. Ce même radical uni au soufre peut donner naissance à deux sulfides, le sulfide arsénique et le sulfide arsénieux. L'acide arsénique ne pouvant se produire qu'indirectement, il devra en être de même pour le sulfide arsénique. Indépendamment de ces deux sulfides, il existe encore un composé du soufre et de l'arsenic, le réalgar, qui se

forme directement, et dont la composition est variable. Par ses caractères il semble devoir être le composé correspondant des oxydes de phosphore et d'arsenic. M. Berzélius pense que c'est un sulfide et qu'il peut avoir l'acide hypo-phosphoreux pour analogue dans les composés oxydés. Pour être fixé sur la nature du réalgar, il faudrait entreprendre des expériences suivies sur ces différents composés.

Sulfide arsénieux. Toutes les fois que l'arsenic et le soufre se trouvent en présence dans des proportions convenables, la combinaison de ces deux corps peut avoir lieu à l'aide de la chaleur, et il en résulte $As^2 S^3$, sulfide arsénieux qui se forme encore lorsque l'on traite l'acide arsénieux par le sulfide hydrique, comme le prouve l'équation suivante :

$$H^6 S^3 + As^2 O^3 = \begin{cases} H^6 O^3 \text{ eau.} \\ As^2 S^3 \text{ sulfide arsénieux.} \end{cases}$$

Sulfide arsénique. Ce composé est produit par l'action du soufre sur le sulfide arsénieux en présence d'un sulfo-base. On l'obtient aussi facilement par l'action prolongée du sulfide hydrique sur l'acide arsénique, ou par l'action de ce même sulfide sur un arséniate avec le concours d'un acide. Il se produit alors un nouveau sulfide et de l'eau.

$$\begin{rcases} H^{10} S^5 \\ As^2 O^5 \end{rcases} = \begin{cases} H^{10} O^5 \text{ eau.} \\ As^2 S^5 \text{ sulfide arsénique.} \end{cases}$$

43. *Composés séléniés et tellurés.* Les composés que le sélénium et le tellure peuvent produire en s'unissant à l'arsenic et au phosphore (+) n'ayant point encore été étudiés, nous n'en parlerons que pour faire remarquer la probabilité qu'il y a d'obtenir tôt ou tard avec le phosphore, et surtout avec l'arsenic, des sélénides phosphoreux et arsénieux ou phosphorique et arséni-

que, et des tellurides phosphoreux et arsénieux ou phosphorique et arsénique.

Combinaisons du phosphore et de l'arsenic avec les corps halogènes.

44. *Composés chlorurés.* Le phosphore s'unit directement avec l'oxygène pour former deux composés bien définis. Si le phosphore est en excès et que la température ne puisse s'élever, c'est l'acide phosphoreux ($P^2 O^3$) qui se forme; si c'est l'oxygène qui domine sous l'influence d'une température élevée, l'acide phosphorique prend naissance. La même chose a encore lieu avec le chlore et le phosphore qui se combinent à la température ordinaire avec dégagement de chaleur et, souvent, de lumière. Lorsque le phosphore est en excès, il y a toujours formation d'un corps liquide, le chloride phosphoreux ($P^2 Cl^6$), correspondant à l'acide phosphoreux. Lorsqu'au contraire le chlore domine, il se produit un composé saturé de chlore, le chloride phosphorique ($P^2 Cl^{10}$), qui est l'analogue de l'acide phosphorique ($P^2 O^5$).

Jusqu'à présent on ne connaît pas d'autres combinaisons du chlore que celles que nous venons de signaler; ce serait donc une raison de plus pour admettre que les acides phosphatique et hypo-phosphoreux qui n'ont pas d'analogues dans la série du chlore, sont réellement des sels acides.

Il y a encore un autre procédé pour obtenir le chloride phosphoreux : il consiste à faire passer du phosphore en vapeur sur du chlorure mercurique ou mercureux. Par cette réaction il se produit du phosphure mercurique et du chloride phosphoreux, le phosphore se combinant directement avec le mercure et le chlore.

Si ce n'est pas du chloride phosphorique qui prend naissance dans cette circonstance, c'est que la décomposition du chlorure mercurique ne peut s'effectuer que par du phosphore en excès[1]. Or, nous avons déjà établi plus haut que, sous cette influence, le chloride phosphorique ne peut jamais être formé.

Nous ne parlons de ce procédé que pour faire mieux comprendre comment il sera possible de combiner le phosphore avec le fluor.

45. Le chlore et l'arsenic se combinent, à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur et de lumière, et le composé qui en résulte est liquide et correspond à l'acide arsénieux; c'est donc le chloride arsénieux ($As^2 Cl^6$). L'on a vainement cherché à combiner avec le chloride arsénieux une nouvelle quantité de chlore en vue d'obtenir directement le chloride arsénique; car ces deux corps ne peuvent pas plus se combiner directement que ne le fait l'acide arsénieux avec l'oxygène.

Il en est cependant autrement lorsque l'on met en présence d'un chloro-base du chloride arsénieux et du chlore. Dans cette réaction il se produit, par l'union indirecte du chlore et d'un chloro-base, un chloro-arséniate. Ce fait confirme encore la composition moléculaire que nous avons assignée à l'acide arsénique, qui s'obtient en combinant indirectement l'acide arsénieux avec l'oxygène. En résumé, l'arsenic se comporte avec le chlore comme avec l'oxygène; en sorte que l'on doit arriver encore au composé inférieur ($As^2 Cl^2$) correspondant aux oxydes de phosphore et d'arsenic.

46. *Composés brômés.* Le phosphore paraît s'unir en deux proportions avec le brôme, de manière à consti-

[1] Voyez *Règle de déplacement des corps.*

tuer le brômide phosphoreux liquide et le brômide phosphorique solide.

L'arsenic ne se combine directement avec le brôme qu'en une seule proportion et pour former le brômide arsénieux. Le brômide arsénique ne s'obtient qu'en faisant réagir le brôme sur le brômide arsénieux, en présence du brômure potassique ou sodique.

47. *Composés iodurés.* En mettant en contact de l'iode et du phosphore en plusieurs proportions, on est parvenu à produire des iodides. Quoique ceux-ci n'aient point encore été isolés, on peut néanmoins admettre avec certitude que ces mélanges sont formés d'iodide phosphorique et d'iodide phosphoreux.

L'arsenic se combine directement avec l'iode, et de cette combinaison résulte l'iodure arsénieux. Par les mêmes raisons que nous avons énoncées (45), l'iodide arsénique n'a pas encore pu être obtenu.

48. *Composés fluorurés.* Le fluor n'ayant point été isolé, on a vainement tenté d'obtenir les combinaisons avec les corps halogènes et amphygènes; mais il s'unit avec le phosphore et l'arsenic, par la raison que ces derniers, se combinant directement avec le brôme et avec l'iode, peuvent plus facilement encore se combiner avec le fluor.

C'est ainsi, par exemple, qu'en faisant passer de la vapeur de phosphore sur du fluorure mercurique, il y a production de phosphure mercurique, et le phosphore en excès se combine au fluor du fluorure décomposé, pour former du fluoride phosphoreux, combinaison analogue à celle qui résulte de l'action du phosphore sur le chlorure mercurique. Il ne peut s'élever aucun doute sur la manière dont se comportera le fluor avec le phosphore une fois que ce premier corps sera isolé. L'on obtiendra, comme quand il s'agissait des combi-

naisons du chlore, du brôme et de l'iode avec le phosphore, du fluoride phosphoreux par le fluor et un excès de phosphore, et du fluoride phosphorique par du phosphore et un excès de fluor.

49. *Composé de l'arsenic.* Le fluorure mercurique traité par l'arsenic est décomposé en arséniure mercurique et en fluoride arsénieux ($Fl^6 As^2$). Lorsque l'on mélange de l'acide arsénieux avec du fluorure calcique, et qu'on traite ce mélange par l'acide sulfurique, il se produit encore du fluoride arsénieux. On se rendra compte de cette réaction par l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{l}3 \text{ éq. } Fl^6 Ca^3 \\ 1 \text{ éq. } As^2 O^3 \\ 3 \text{ éq. } \dot{\dot{\dot{S}}} Aq\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}Fl^6 As^2 = 1 \text{ éq. fluoride arsénieux.} \\ Ca^3 O^3 \dot{\dot{\dot{S}}}^3 = 3 \text{ éq. sulfate calcique.}\end{array}\right.$$

Si dans cette circonstance le fluor entre en combinaison avec l'arsenic, cela tient à la présence de l'acide sulfurique qui tend à être saturé, ce qui ne peut avoir lieu ni par le fluorure calcique, ni par l'acide arsénieux. L'oxyde calcique seul peut se combiner avec l'acide sulfurique et le neutraliser. C'est par conséquent la formation de cette base qui détermine le nouvel équilibre entre les éléments qui se trouvent en présence et qui produit le fluoride arsénieux [1].

Combinaisons du phosphore et de l'arsenic, radicaux (+) *avec le nitrogène, le bore, le silicium et l'hydrogène* El (—).

50. Jusqu'à présent on n'a pas découvert de composés du phosphore et de l'arsenic avec ces différents corps,

[1] Nous avons cru devoir commencer l'étude des composés du chlore, du brôme et de l'iode avant celle des combinaisons du fluor, afin que les premiers composés obtenus par des corps à l'état libre pussent nous guider dans les combinaisons du fluor qui n'a point encore été isolé.

dans lesquels on ait pu démontrer le rôle (+) du phosphore et de l'arsenic; en sorte que l'étude des conditions dans lesquelles ces corps se combinent n'a point encore été faite.

Combinaisons du nitrogène, radical (+) *avec les corps qui jouent par rapport à lui le rôle d'*El (—).

51. Les propriétés chimiques du nitrogène sont si variées et si dissemblables, qu'il n'est presque pas possible de lui assigner un rang parmi les autres corps. Veut-on partir de son incombustibilité pour le séparer du soufre, du sélénium, du tellure, du phosphore et de l'arsenic, métalloïdes qui se combinent directement avec l'oxygène, et le classer à côté du fluor, du chlore, du brôme et de l'iode, on trouve dans son impuissance à former des combinaisons directes avec les corps simples, des motifs suffisants pour l'éloigner de ces derniers. Ce qui distingue encore le nitrogène des corps halogènes, c'est que sa combinaison avec l'hydrogène constitue une base salifiable, et que le fluor, le chlore, le brôme et l'iode, combinés avec l'hydrogène, donnent naissance à des composés acides. De plus, ceux-ci présentent tous un même mode de combinaison, qui a lieu sans condensation des éléments, tandis que dans la combinaison du nitrogène avec l'hydrogène les éléments se trouvent réduits de moitié.

Le nitrogène ne peut pas non plus être rangé parmi les corps amphydes, car sa série d'oxydation n'est nullement en rapport avec celles du soufre, du sélénium et du tellure. En outre, ces derniers corps, en se combinant avec l'hydrogène, forment des composés qui se comportent à la manière des acides.

Le phosphore et l'arsenic sont les métalloïdes qui sem-

blent avoir le plus de ressemblance avec le nitrogène; encore n'y a-t-il pas identité complète entre eux. Dans leur série d'oxydation on peut établir quelques points de rapprochement, en tant que l'on ne considère que la composition d'un certain nombre de composés du nitrogène, dont deux semblent correspondre exactement aux acides phosphorique et phosphoreux, arsénique et arsénieux.

EXEMPLES.

Acide phosphorique...	$P^2 O^5$	= acide nitrique $N^2 O^5$
— arsénique.......	$A^2 O^5$	
— phosphoreux ...	$P^2 O^3$	= acide nitreux $N^2 O^3$
— arsénieux........	$As^2 O^3$	

Ces corps qu'on peut rapprocher par la comparaison de leur composition s'éloignent par celle que l'on fait de leur capacité de saturation et de quelques autres de leurs propriétés chimiques; ainsi la capacité de saturation de l'acide nitrique est moitié de celle des acides phosphorique et arsénique. L'acide nitrique, en se combinant avec les oxydes barytique, strontique et calcique, produit des sels neutres solubles; et les acides phosphorique et arsénique, en s'unissant avec les mêmes bases, ne forment que des sels saturés insolubles, qui ne deviennent solubles dans l'eau qu'au moyen d'une quantité suffisante d'acide, et alors ils ont une réaction acide très-prononcée.

Le peu de tendance qu'a le nitrogène pour former des combinaisons une fois qu'il est isolé, l'éloigne aussi du phosphore et de l'arsenic. Le plus grand rapprochement qui puisse s'établir entre ces corps, est celui qui résulte de la comparaison de leurs combinaisons hydrogénées. En effet, nous trouvons 6 vol. d'hydrogène uni à 2 vol. de nitrogène pour former 4 vol. d'ammonia-

que; de même que nous remarquons que 6 vol. d'hydrogène peuvent s'unir à 2 vol. de phosphore ou 2 vol. d'arsenic pour constituer des composés gazeux qui ont subi le même mode de condensation, leur volume après la combinaison étant = à 4.

Malgré cette analogie, il existe encore entre ces corps des différences que nous croyons devoir faire remarquer ici. L'ammoniaque est très-soluble dans l'eau; le phosphure et l'arséniure hydrique y sont peu solubles. L'ammoniaque est une base salifiable puissante, susceptible de s'unir avec tous les acides; les combinaisons du phosphore et de l'arsenic avec l'hydrogène ne jouissent pas de ce même pouvoir, car il n'y a que le phosphure hydrique qui soit capable de s'unir au gaz iodide hydrique pour produire ùn composé ayant tous les caractères salins.

Combinaisons du nitrogène N (+) *avec les corps amphydes* El (—).

52. *Composés oxydés.* On connaît cinq combinaisons distinctes du nitrogène avec l'oxygène, dont trois sont des acides et deux des oxydes; mais il est difficile d'établir les conditions dans lesquelles ces deux corps s'unissent. On sait bien que pendant la combustion de l'hydrogène au contact de l'air, il se produit presque toujours une certaine quantité d'acide nitrique; qu'une pluie d'orage recueillie et analysée contient des proportions plus ou moins grandes d'acide nitrique, et qu'enfin des combinaisons du règne minéral renferment du nitrogène qui s'y trouve à l'état d'acide nitrique[1]; mais voilà à quoi se bornent nos connaissances à ce sujet. Les

[1] Voyez *Nitrates naturels.*

chimistes ne sont pas même d'accord sur la manière dont s'opère la nitrification : car les uns prétendent qu'elle n'a lieu que par la décomposition des matières animales, en présence d'un calcaire dans des circonstances particulières; et d'autres assurent que la décomposition des matières animales n'est point indispensable pour la formation de l'acide nitrique, mais qu'il suffit du contact de l'air avec un calcaire poreux, pour que celui-ci détermine la combinaison des éléments de l'air, de manière à constituer l'acide qui nous occupe en ce moment. Quand l'acide nitrique est une fois formé, c'est toujours de lui que nous obtenons, par voie d'altération, tous les autres composés du nitrogène et de l'oxygène.

A l'état libre ou en combinaison avec une base autre que les oxydes *potassique*, *sodique*, *lithique*, *barytique*, *strontique* et *calcique*, l'acide nitrique est toujours décomposé par la chaleur, et les éléments dans lesquels il se décompose sont constamment 4 vol. de vapeur nitreuse + 1 vol. d'oxygène.

Ce même acide en contact avec des métaux est susceptible d'éprouver de leur part des altérations plus ou moins grandes dans sa constitution. De ces altérations peuvent résulter des produits variables, selon la tendance des métaux à s'unir avec l'oxygène et selon le degré de chaleur où les corps se trouvent en présence[1].

Il y aura formation de vapeur nitreuse. . . N^2O^4
ou bien. . . . . d'oxyde nitrique. . . . . N^2O^2
ou bien. . . . . d'oxyde nitreux . . . . . N^2O
ou bien. . . . . de nitrogène. . . . . N^2

L'acide nitrique convenablement étendu d'eau, en contact soit avec du cuivre, de l'argent ou du mercure,

[1] Voyez *Action de l'acide nitrique sur les métaux.*

subit une décomposition, partielle de laquelle résulte un nitrate et de l'oxyde nitrique dans les proportions qui sont représentées par la formule suivante :

$$3\,\mathrm{R} + 4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + \mathrm{Aq} = \begin{cases} 3\,\dot{\mathrm{R}} + 3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + \mathrm{Aq} = 3 \text{ éq. nitrate.} \\ \mathrm{N^2\,O^2} \qquad\qquad\quad = 1 \text{ éq. oxyde nitriq.} \end{cases}$$

R représente l'un ou l'autre des trois métaux. Si au lieu de ces métaux on fait usage de fer, l'acide nitrique ne se décompose plus d'une manière aussi simple. Au commencement de la réaction, l'oxyde nitrique peut bien se former ; mais à mesure que la température s'élève, c'est de l'oxyde nitreux qui lui succède, et cet oxyde est remplacé à son tour par du nitrogène, si la chaleur continue à s'élever.

L'altération de l'acide nitrique, lorsqu'il se transforme en oxyde nitreux, peut se faire d'une manière nette aux dépens des éléments de l'ammoniaque.

En chauffant le nitrate ammonique, il se transforme entièrement en eau et en oxyde nitreux, parce que ses éléments se trouvent exactement dans le rapport voulu.

$$\left.\begin{matrix} 1 \text{ éq. } \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}\ \dot{\mathrm{H}}^4\,\mathrm{N} \\ \mathrm{N^4\,H^8\,O^6} \end{matrix}\right\} = \begin{cases} \mathrm{N^4\,O^2} = 2 \text{ éq. oxyde nitreux.} \\ \mathrm{H^8\,O^4} = 4 \text{ éq. eau.} \end{cases}$$

L'oxyde nitreux prend naissance dans beaucoup d'autres circonstances. Par exemple, lorsque l'oxyde nitrique se trouve en contact avec un corps simple ou un composé capable de lui enlever une portion de son oxygène, l'oxyde nitreux est presque toujours produit, à moins que la réaction n'ait lieu à une température très-élevée ; dans ce dernier cas c'est le nitrogène qui est mis en liberté.

L'oxyde nitrique en contact avec l'oxygène s'y combine à la température ordinaire; mais, selon les propor-

tions des deux gaz, on obtient ou de l'acide nitreux (N^2O^3) ou de la vapeur nitreuse (N^2O^4).

Nous avons établi [1] que l'acide nitreux résulte de l'union de 4 vol. N^2O^2 + 1 vol. d'oxygène. M. Mitscherlich est arrivé dernièrement aux mêmes résultats, et a indiqué le procédé au moyen duquel on peut parvenir à le préparer de toute pièce [2].

L'acide nitreux qui résulte de la combinaison de 4 vol. d'oxyde nitrique + 1 vol. d'oxygène peut encore être le résultat de l'altération de l'acide nitrique placé dans des circonstances convenables. Lorsque cet acide est en combinaison avec l'oxyde potassique ou l'oxyde sodique, il n'est plus décomposé dans ses éléments comme quand il était libre ou en combinaison avec certaines bases. Alors, au lieu de vapeur nitreuse, c'est de l'oxygène pur qui se dégage dès le commencement de l'opération, et à mesure que ce corps se dégage du nitrate, il se forme une quantité proportionnelle de nitrite.

D'après ce que l'on vient de voir, l'étude des composés oxydés du nitrogène est loin d'être achevée, car il reste à éclaircir une foule de points importants qui méritent un long et sérieux examen.

53. *Composés sulfurés.* Il y a fort longtemps que l'on cherche à produire les combinaisons du soufre et du nitrogène, sans que les efforts des plus habiles chimistes aient pu atteindre ce résultat. On comprend qu'il en soit ainsi quand on réfléchit à toutes les difficultés que l'on rencontre en voulant se livrer à la recherche de ces combinaisons.

D'abord on ne peut tirer aucune induction des conditions de combinaison du nitrogène avec l'oxygène, pour les appliquer à la préparation des composés sul-

[1] *Annales de physique et de chimie*, t. LX, p. 141.
[2] *Lehrbuch der Chimie*, 3e édit., p. 386.

furés, puisque des opinions diverses ont été émises sur la cause de la nitrification. On s'accorderait même à dire que la présence des matières animales est indispensable à la formation de l'acide nitrique, qu'on n'en serait pas moins embarrassé pour trouver les conditions de combinaison du soufre avec le nitrogène. Ce que l'on pourrait seulement conclure de là, c'est qu'un sulfobase serait indispensable pour la formation d'un sulfide, de même que l'oxy-base est nécessaire à celle de l'acide nitrique. Mais ignorant même absolument si, dans la nitrification, c'est l'oxygène et l'azote qui s'unissent en présence de la base salifiable, ou si c'est l'oxygène et l'ammoniaque, ou bien enfin si c'est l'oxygène et un composé azoté quelconque, on ne peut raisonnablement faire aucune application par analogie à la formation des composés sulfurés du nitrogène[1].

54. *Composés séléniés et tellurés.* On ne connaît point encore de combinaisons du nitrogène avec le sélénium et le tellure.

Combinaisons du nitrogène R (+) *avec le fluor, le chlore, le brôme et l'iode* El (—).

55. La combinaison des corps halogènes ne peut avoir lieu avec le nitrogène qu'autant que celui-ci leur est présenté à l'état naissant.

[1] La publication que vient de faire M. Soubairan, d'un travail sur les composés du soufre avec le nitrogène, ne peut en rien modifier les réflexions que j'ai cru devoir faire au sujet des composés sulfurés; car, quoique ce chimiste y ait évidemment constaté des faits nouveaux et intéressants, il nous a cependant complétement laissé dans le doute sur la véritable constitution du composé qu'il appelle *sulfure d'azote*. Il nous semble que M. Soubairan n'a dirigé aucune de ses expériences en vue de prouver l'absence ou la présence de l'hydrogène dans les composés qu'il a obtenus, et que la composition qu'il assigne à son sulfure d'azote n'est déduite que d'évaluations indirectes, auxquelles il est dangereux de se trop fier.

Le fluor, n'ayant point été isolé, n'a pu par conséquent être combiné au nitrogène. Nous n'avons donc à examiner ici que les composés obtenus au moyen du chlore, du brôme et de l'iode.

56. *Composés chlorurés.* Le chlore et le nitrogène n'ont été obtenus en combinaison qu'en une seule proportion, pour constituer le chloride nitreux (chlorure d'azote).

Toutes les fois que l'ammoniaque et le chlore se trouvent en présence, et que la température ne peut point s'élever, l'ammoniaque est décomposée; il y a production de chloride hydrique, et le nitrogène, devenu libre, se combine avec l'excès de chlore; pour former le chloride nitreux : mais le gaz ammoniac, ou sa solution dans l'eau, en contact avec le chlore, ne peut pas produire de chloride nitreux; car pendant la réaction la température s'élève à un tel point, qu'il y a toujours dégagement de chaleur et de lumière.

Si, au lieu d'employer de l'ammoniaque libre, on fait usage de chlorure ammonique en dissolution saturée, il y a décomposition d'une portion de l'ammoniaque, formation de chloride hydrique et de chloride nitreux. Ce composé a peu de stabilité et détonne avec violence par la chaleur ou par le choc.

57. *Composés brômés et iodés.* Le brôme et l'iode mis en contact avec l'ammoniaque donnent naissance à des composés analogues à celui qui a été obtenu par M. Dulong au moyen du chlore et du sel ammonique; ils détonnent aussi par le moindre choc.

58. *Composés phosphorés et arséniés.* Le nitrogène a été mis en combinaison avec le phosphore, en altérant le chloride phosphorique et phosphoreux par l'ammoniaque. Le composé obtenu par M. H. Rose ne paraît être formé que de nitrogène et de phosphore. Quel est le rôle que joue le phosphore dans cette combinaison? y

existe-t-il comme radical (+) ou comme El (—)? C'est ce que l'on ignore encore.

L'arsenic n'a pas été combiné avec le nitrogène. Il serait cependant très-important d'arriver à produire ce composé, afin de pouvoir établir la relation qu'il peut y avoir entre lui et le composé obtenu au moyen du phosphore.

59. *Composés borés et siliciés.* Le bore et le silicium n'ont point encore été combinés avec le nitrogène : l'on ne sait donc pas comment se comporteraient ces corps si l'on parvenait un jour à les combiner.

Avec les autres métalloïdes le nitrogène ne joue pas le rôle de R (+).

Combinaison du bore et du silicium R (+) *avec les autres corps* El (—).

60. Le bore et le silicium se distinguent des corps appartenant au groupe précédent par un assez grand nombre de caractères, tels que leur infusibilité, leur impuissance à former des composés gazeux avec l'hydrogène, et enfin le rôle électro-positif qu'ils jouent dans presque tous les composés qu'ils sont capables de produire. Le corps duquel ils se rapprochent le plus est le carbone; mais il existe cependant entre eux et ce dernier quelques points de dissemblance qui ne permettent pas de les confondre en un seul et même groupe. Telle est la raison qui nous les a fait séparer.

61. *Composés oxydés.* Le silicium et le bore se combinent directement l'un et l'autre avec l'oxygène, pour ne produire qu'une seule combinaison. L'un d'eux, le silicium, forme l'*acide silicique* ($\dddot{Si}$), et l'autre, le bore, l'*acide borique* ($\ddot{Bo}$). Jusqu'à présent on n'a pas signalé d'au-

tres composés ; mais il est certain pour nous qu'on en découvrira qui renfermeront moins d'oxygène.

Sous l'influence d'une température élevée, les acides silicique et borique se comportent comme des acides puissants, au point qu'ils peuvent déplacer de leurs combinaisons salines la plupart des autres acides. Sous l'influence de l'eau ils sont, au contraire, déplacés par les acides même les plus faibles[1]. C'est probablement parce qu'ils peuvent jouer tantôt le rôle d'acide puissant et tantôt celui d'acide faible, qu'on rencontre dans la nature les acides silicique et borique, soit libres, soit en combinaison.

62. *Composés sulfurés.* Le bore et le silicium se combinent avec le soufre, et il en résulte du sulfide borique ($S^3 Bo$) et du sulfide silicique ($S^3 Si$).

Ces combinaisons se font directement, en mettant la vapeur de soufre en contact avec les deux radicaux.

63. *Composés séléniés et tellurés.* Les combinaisons du sélénium et du tellure avec le bore et le silicium ne sont point encore connues.

64. *Composés fluorés, chlorés, brômés et iodés.* Les corps halogènes s'unissent directement avec le bore et le silicium, pour former des chlorides, brômides, iodides, etc. ; mais ce n'est point ainsi qu'on les combine ordinairement[2]. Voici les formules de leur composition :

$Cl^6 Si$ = chloride silicique. $Cl^6 Bo$ = chloride borique.
$Br^6 Si$ = brômide silicique. $Br^6 Bo$ = brômide borique.
$I^6 Si$ = iodide silicique. $I^6 Bo$ = iodide borique.

Dans l'état actuel de la science on ne connaît pas de

[1] Voyez *Déplacement des acides.*
[2] Voyez *Mode de préparation des fluorides, chlorides, brômides, iodides, etc.*

combinaison du bore et du silicium avec les autres métalloïdes.

Composés du carbone (+) *avec les autres corps* (—).

65. Le carbone, par quelques-unes de ses propriétés physiques, se rapproche du bore et du silicium; mais il s'en éloigne par ses propriétés chimiques, car les combinaisons qu'il peut former avec différents corps, ne correspondent nullement avec celles qu'on obtient au moyen du bore et du silicium : ainsi, 1 éq. de bore et 1 éq. de silicium se combinent, l'un et l'autre, avec 3 éq. d'oxygène, pour former des composés fixes, les acides borique et silicique. Le carbone s'unit aussi directement à l'oxygène, mais dans d'autres rapports et pour produire des composés volatils. Il s'unit de plus au nitrogène pour constituer un composé jouant le rôle d'un corps simple, le cyanogène. Enfin, le carbone se combine avec l'hydrogène en une infinité de proportions, pour former des composés solides, liquides et gazeux, propriétés que l'on ne retrouve dans aucun autre corps simple.

66. *Composés oxydés.* Le carbone et l'oxygène mis en présence à une température élevée, se combinent directement, et donnent naissance à deux produits qui diffèrent suivant que c'est le carbone ou l'oxygène qui domine. Si ce dernier corps est en excès, il y a formation d'acide carbonique ($\ddot{C}$); si, au contraire, c'est le carbone, l'oxyde carbonique ($\dot{C}$) prend naissance, à moins qu'au moment de la combinaison de ces deux corps les produits gazeux ne puissent être soustraits à l'action du carbone, ce qui arrive, par exemple, quand on fait brûler du charbon dans un flacon rempli d'oxy-

gène. Dans cette circonstance, il y a toujours formation d'acide carbonique, quelles que soient les quantités respectives de ces deux corps, parce que l'oxyde carbonique ($\dot{C}$), premier degré d'oxydation du carbone, jouissant de la propriété de se combiner directement avec l'oxygène, s'y unit au moment même où il vient d'être formé par l'union d'une certaine quantité de carbone et d'oxygène. L'acide carbonique formé, se trouve alors soustrait à l'action du carbone par celle qu'exerce sur l'oxygène l'oxyde carbonique lui-même.

Les choses se passent ainsi, parce que, aussitôt qu'une portion de l'oxygène réagit sur le carbone, il en résulte de l'oxyde carbonique, dont la formation est immédiatement suivie de celle de l'acide carbonique; en sorte qu'à partir de ce point, il existe en présence, 1° du carbone, 2° de l'oxyde carbonique, 3° de l'acide carbonique, et enfin 4° de l'oxygène. Or, tant qu'il y aura de l'oxygène libre, le charbon sera sans action sur l'acide carbonique, et ce ne sera point le charbon qui se combinera avec l'oxygène en excès, mais l'oxyde carbonique.

Lorsque l'on met les corps dans d'autres conditions, en faisant passer, par exemple, un courant d'oxygène au travers d'un tube rempli de charbon et porté au rouge, on n'obtient plus que de l'oxyde carbonique, parce que, dans cette réaction, l'acide carbonique qui peut en résulter est instantanément détruit par l'action que le charbon exerce sur lui.

On trouve dans la nature une autre combinaison du carbone et de l'oxygène, l'acide oxalique ($C^2 O^3$), correspondant, par toutes ses propriétés, à l'acide hyposulfurique, composé qui, comme nous l'avons vu, se forme par l'oxydation de l'acide sulfureux dans des circonstances particulières.

La formation de l'acide oxalique a lieu dans une foule

de circonstances. Un grand nombre de matières organiques, étant soumises à l'influence oxydante de certains corps, se transforment partiellement ou en totalité en acide oxalique. Les observations que nous avons été dans le cas de faire au sujet de la formation de l'acide oxalique, nous prouvent que toutes les matières organiques qui fournissent cet acide, contiennent de l'oxyde carbonique comme principe constituant, ce qui nous autorise à considérer l'oxyde carbonique comme un radical, et les acides carbonique et oxalique comme les oxydes de ce radical.

2 *vol.* oxyde carboniq. + 1 vol. oxyg. = acide carboniq.
4 vol. oxyde carboniq. + 1 vol. oxyg. = acide oxalique.

67. *Composés sulfurés.* Le soufre et le carbone se combinent directement et donnent naissance à deux composés. L'un, bien défini, est connu depuis longtemps; c'est le sulfide carbonique, correspondant à l'acide carbonique : l'autre n'a point encore été suffisamment étudié; mais il paraît correspondre à l'oxyde carbonique. Les personnes qui ont été dans le cas de préparer du sulfide carbonique, en certaine quantité, savent que le succès de cette opération dépend du soin que l'on met à faire passer brusquement, et en grande quantité, de la vapeur de soufre au travers d'un tube contenant le charbon chauffé au rouge.

Si la vapeur de soufre se produit et arrive lentement, il ne se forme pas de sulfide carbonique, mais un produit gazeux, lequel brûle au contact de l'air, en se transformant en acides carbonique et sulfureux. L'existence de ce composé, qui semble devoir correspondre à l'oxyde carbonique, est digne d'intérêt, en ce qu'il établit mieux encore l'analogie qui existe entre le soufre et l'oxygène.

Le soufre peut se dissoudre en très-grandes proportions dans le sulfide carbonique. Quelques chimistes ont envisagé ces dissolutions comme de véritables combinaisons. Nous pensons que ce qui donnerait le plus de poids à cette opinion, serait de parvenir à isoler un composé bien défini, plus riche en soufre que le sulfide carbonique. Ces dissolutions du soufre dans le sulfure carbonique n'ont que très-peu de stabilité, puisque, par le seul effet mécanique de l'air, le soufre est abandonné par le sulfide qui disparaît.

68. *Composés séléniés et tellurés.* On ne connaît point encore de combinaisons du carbone avec le sélénium et le tellure.

Combinaisons du carbone (+) *avec les corps halogènes* (—).

69. Le carbone ne s'unit pas directement aux corps halogènes, et les composés que l'on parvient à produire avec ces corps et le carbone ne proviennent que de l'altération que l'on fait éprouver à des composés organiques. L'action des corps halogènes sur l'hydrogène libre, celle aussi qu'ils exercent sur certaines combinaisons du carbone avec l'hydrogène, lorsqu'ils se trouvent avec ces composés en présence des rayons solaires, favorisent la décomposition de quelques carbures hydriques, qui, en perdant leur hydrogène, prennent une certaine quantité de chlore, de brôme et d'iode. Ce qu'il nous importe d'établir en ce moment, c'est que ces combinaisons ne correspondent point à tous les composés oxydés du carbone; car, s'il s'agit, par exemple, des composés du chlore, l'un est formé de $Cl^3 + C$, et l'a $Cl^2 + C$, etc.

hosphorés et arséniés. L'arsenic n'a

point encore été combiné avec le carbone; mais le phosphore peut s'unir à ce dernier corps dans des circonstances favorables. Quand on traite l'acide phosphorique par un excès de charbon, il y a réduction de cet acide, formation d'oxyde carbonique et dégagement de phosphore; mais celui-ci, se trouvant en présence de l'excès de charbon, se combine avec ce corps pour former un composé peu connu. Nous avons été dans le cas de faire des expériences qui nous ont prouvé qu'il est possible d'obtenir des combinaisons du phosphore et du carbone, en faisant agir le phosphore sur les composés organiques connus sous les noms de *chloro-forme*, *brômo-forme* et *iodo-forme*. Il y a production d'une matière rouge qui, en masse comme en poudre, possède tous les caractères apparents du cinabre. La même substance se produit en grande abondance lorsqu'on distille du camphre, de l'indigo bien sec, de l'alcool anhydre, de l'esprit de bois et de l'acétone, avec de l'iode fondu et du phosphore. Dans la réaction du phosphore et de l'iode sur ces différents corps, il y a production d'une énorme quantité de gaz iodide hydrique et phosphure hydrique, et enfin formation d'une matière rouge violacée, résistant à une température assez élevée, sans éprouver de décomposition.

Carbone et nitrogène.

71. L'union du carbone avec le nitrogène ne peut avoir lieu que dans des circonstances particulières. En calcinant des matières azotées en présence d'une base puissante, la potasse par exemple, sous l'influence d'un excès de carbone, il y a presque toujours combinaison entre le nitrogène et le carbone. De cette combinaison il résulte un des composés les plus remarquables et les

plus dignes de notre attention, le cyanogène. En effet, quel que soit le point de vue sous lequel on l'envisage, le cyanogène offre toujours le plus grand intérêt. Ses combinaisons dans les applications qu'on en peut faire, suffiraient déjà pour le distinguer des autres composés; mais il en diffère encore par un côté plus remarquable: nous voulons parler de la propriété qu'il possède de se comporter à la manière des corps simples, et de pouvoir, quoique composé, être rangé parmi les corps que nous considérons comme corps élémentaires. En combinant le cyanogène avec l'oxygène ou l'hydrogène, on peut, au moyen de ses combinaisons, passer aux produits des deux règnes, et franchir la barrière qu'on a voulu opposer au développement de la chimie, en établissant une distinction entre la matière inorganique et celle d'origine organique.

Le cyanogène, jouant le rôle d'un corps simple, mérite d'être étudié d'une manière toute spéciale, surtout dans les combinaisons : c'est le seul moyen d'établir les relations qui peuvent exister entre ses composés et ceux des métalloïdes. Nous nous livrerons à l'étude du cyanogène, quand nous aurons terminé celle des composés que forment les métalloïdes en s'unissant entre eux.

On n'a point encore combiné le bore avec le silicium.

L'hydrogène, en se combinant au carbone, fait fonction de radical (+); conséquemment ce n'est point encore ici le cas de parler des composés auxquels ces corps peuvent donner naissance.

Composés de l'hydrogène El (+) *avec les autres corps simples* El (—).

72. L'hydrogène ne peut être confondu avec les métalloïdes, car presque toutes ses propriétés l'en distinguent. Ainsi nous ne l'avons point vu jusqu'à présent, comme la plupart des autres métalloïdes, jouer le rôle de corps (—), ni donner à ses combinaisons le caractère acide; mais nous le voyons, au contraire, imprimer un caractère basique à un certain nombre de composés, à la formation desquels il concourt.

L'hydrogène se combine avec presque tous les métalloïdes. Son union avec un certain nombre d'entre eux, l'oxygène, le chlore, le brôme, etc., a lieu directement; avec d'autres, le nitrogène, le phosphore, etc., elle ne s'effectue que par voie indirecte. Les composés qui en résultent jouissent de propriétés qui ne permettent pas de confondre les métalloïdes entre eux; car, soit qu'on envisage le rôle que jouent ces composés, soit que l'on étudie le mode de condensation de leurs éléments, on découvre toujours des différences suffisantes pour les éloigner et pour justifier les groupes que nous avons établis dans cet ouvrage.

Composés oxydés, sulfurés, séléniés et tellurés.

73. *Composés oxydés.* L'hydrogène se combine en deux proportions avec l'oxygène. L'une de ces combinaisons se fait directement, par l'union de 2 vol. d'hydrogène et de 1 vol. d'oxygène, pour constituer 2 vol. de vapeur d'eau; en sorte qu'il y a condensation d'un tiers entre les éléments qui se combinent. L'autre ne se produit que par la combinaison indirecte de l'eau et de l'oxy-

gène, quand ces corps sont placés dans des circonstances favorables.

Lorsqu'on traite le suroxyde barytique par un acide sous l'influence de l'eau, il y a décomposition du suroxyde, formation d'oxyde barytique, qui s'unit à l'acide, et l'oxygène du suroxyde, devenant libre, se combine avec l'eau pour constituer l'eau oxygénée (suroxyde hydrique).

EXEMPLE.

$$\left.\begin{array}{l} Ba\,O + O \\ \dddot{N}\,H^2O \\ + Aq \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} Ba\,\dddot{N}\ldots\ldots = \text{Nitrate barytique} + Aq \\ H^2O + O = \text{Eau oxyg. } (\textit{suroxyde hydriq.}) \end{array}\right.$$

Peu de composés sont de nature à exciter à un aussi haut degré notre intérêt et notre attention, car tout devient mystère lorsqu'on aborde l'étude de l'eau oxygénée. Les circonstances qui doivent présider à sa préparation, la manière extraordinaire avec laquelle elle se décompose par la présence d'un grand nombre de corps, sont autant de difficultés insurmontables, de points inaccessibles à toutes les théories de la science actuelle. L'eau oxygénée présente donc aujourd'hui un grand nombre de phénomènes anormaux, qui, approfondis, feront tôt ou tard de ce composé le fondement de l'édifice d'une science nouvelle. A nos yeux cette découverte témoignera hautement un jour de l'excellent esprit qui animait son auteur, lorsqu'il proclamait dans ses savantes leçons qu'un fait nouveau peut devenir la source des découvertes les plus inattendues et les plus fécondes, et qu'ainsi on ne peut sans témérité poser des limites aux progrès de la science.

L'eau, premier degré d'oxydation de l'hydrogène, est l'un des agents les plus importants de la nature. Douée au plus haut degré des caractères de la neutra-

lité, elle peut former des combinaisons avec la plupart des corps, jouant par rapport aux uns le rôle de base et par rapport aux autres celui d'acide. C'est en formant ainsi des combinaisons peu stables que nous voyons l'eau servir à la nature de puissant véhicule; car, dissolvant la généralité des corps, ce composé facilite les relations qui doivent exister entre tous les êtres qui composent notre globe terrestre : elle met en communication la matière inorganique avec la nature organique lorsque la première doit servir d'aliment à la seconde, et elle met aussi en relation dans la nature inorganique, d'une part, les produits de formation moderne avec les corps d'ancienne formation, et réciproquement ces derniers avec ceux qui se font journellement sous nos yeux.

La composition de l'eau, le grand nombre de circonstances où ses éléments peuvent se dissocier, font de ce corps l'auxiliaire le plus puissant qui soit à la disposition des chimistes.

74. *Composés sulfurés.* Le soufre, analogue à l'oxygène, se combine avec l'hydrogène en deux proportions, pour produire deux composés, le *sulfide hydrique* et le *bi-sulfure hydrique*, correspondants, le premier à l'eau H^2O, et l'autre à l'eau oxygénée (suroxyde hydrique).

Le sulfide hydrique peut se former par la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène. Cependant il s'en faut de beaucoup que ces deux corps aient l'un pour l'autre la même tendance que celle qui existe entre l'hydrogène et l'oxygène : aussi ne parvient-on jamais à former directement une combinaison totale entre le soufre et l'hydrogène. Quand de la vapeur de soufre et de l'hydrogène se trouvent en présence à une température rouge, il y a production d'une certaine quantité de sulfide hydrique, fait duquel il faut nécessairement con-

clure que la combinaison directe n'a lieu que jusqu'à un certain point. Le sulfide hydrique se forme facilement lorsqu'on présente au soufre l'hydrogène naissant. Ainsi toutes les fois, par exemple, qu'un sulfure se trouvera en contact avec un composé hydrogéné, et que les corps pourront se dissocier, soit par eux-mêmes, soit par l'influence de corps étrangers, il y aura constamment formation de sulfide hydrique[1].

Le sulfide hydrique se comporte à la manière des acides, comme l'indique sa terminaison. C'est en raison de cette propriété bien constatée qu'on a pu l'opposer, comme exemple, pour combattre une opinion trop exclusive, d'après laquelle on ne reconnaissait qu'à l'oxygène le pouvoir de former des acides.

Le *bi-sulfure hydrique* n'a point encore pu être isolé dans un état de pureté; néanmoins tout ce que nous savons sur ce corps nous prouve qu'il a la plus grande analogie avec l'*eau oxygénée;* car les conditions de formation de ces corps sont les mêmes, et leurs propriétés chimiques se confondent au point, qu'il serait impossible de citer une réaction de l'un de ces corps composés qu'il ne fût possible d'obtenir avec l'autre. Tous deux prennent naissance, dans des circonstances comparables, sous l'influence d'un acide; tous deux aussi sont décomposables par la chaleur et par un certain nombre de corps simples ou composés, tantôt par l'effet physique du corps qui produit la dissociation de leurs éléments, et tantôt enfin par une action chimique, lorsqu'un corps peut s'emparer de l'un des éléments du composé.

On obtient facilement le bi-sulfure hydrique en versant une dissolution de bi-sulfure calcique dans de l'a-

[1] Voyez *Action des composés hydrogénés sur les sulfures.*

cide nitrique du commerce ou dans de l'acide chloride hydrique. La décomposition de 1 éq. d'eau en présence du bi-sulfure et de l'acide employé, peut, par son oxygène, oxyder le calcium, et l'hydrogène, se trouvant en présence de 2 éq. de soufre, se combine d'abord à 1 éq. de ce dernier pour former le sulfide hydrique, qui à son tour s'unit à l'autre équivalent de soufre pour constituer le bi-sulfure hydrique.

Formule de la réaction.

$$\left.\begin{array}{l} S^2\,Ca \\ H^2\,O \\ Aq + \ddot{\dot{N}} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} Ca\,\ddot{\dot{N}} \\ S^2\,H^2 + Aq \end{array}\right.$$

Comme il y a toujours une certaine quantité de soufre qui se dépose et se dissout dans le bi-sulfure pendant la préparation de celui-ci, on ne l'obtient jamais pur : il est toujours jaunâtre et contient des proportions variables de soufre, dont il est excessivement difficile, si ce n'est impossible, de le séparer.

Quand on parvient à saisir le bi-sulfure hydrique au moment où il vient de se former, il est blanc et doué d'une odeur pénétrante.

75. *Composés séléniés et tellurés.* Jusqu'à présent on n'a pu combiner le sélénium et le tellure qu'en une seule proportion avec l'hydrogène, ce dernier corps étant à l'état naissant : 2 vol. d'hydrogène, en s'unissant à 1 éq. de sélénium, constituent 2 vol. de gaz sélénide-hydrique ; 2 vol. d'hydrogène, s'unissant à 1 éq. de tellure, forment 2 vol. de gaz telluride-hydrique.

Il existe donc pour ces composés un même mode de condensation que celui observé dans la formation de l'eau et dans celle du sulfide hydrique, composés correspondants de l'oxygène et du soufre.

Les sélénides et les tellurides hydriques se forment dans les mêmes circonstances que celles où le sulfide hydrique a pu prendre naissance. Lorsqu'on fait agir sur un séléniure ou un tellurure un composé hydrogéné capable d'éprouver une décomposition, il y a toujours formation de sulfide ou de telluride hydrique[1].

L'analogie du soufre, du sélénium et du tellure; celle des sulfides, des sélénides et des tellurides hydriques est si grande, qu'elle nous fait penser qu'on parviendra à former avec le sélénium et le tellure les combinaisons correspondantes à l'eau oxygénée et au bi-sulfure d'hydrogène. Si elles ne sont point encore connues, il ne faut l'attribuer qu'à la rareté de ces corps simples, qui ne se trouvent qu'en petite quantité dans la plupart des laboratoires, et dont en conséquence on n'a pu tenter la combinaison.

Combinaisons de l'hydrogène (+) avec les corps halogènes (—).

76. Ces quatre corps n'ont été combinés jusqu'ici qu'en une seule proportion avec l'hydrogène pour former les fluorides, brômides et iodides hydriques. Ces composés présentent entre eux plus de points de ressemblance qu'il n'est possible d'en constater entre les corps mêmes qui leur ont donné naissance.

Tous ces composés se font sans condensation des éléments; car

2 vol. chlore +	2 vol. hydrogène	=	4 vol. gaz chloride hydrique.
2 vol. brôme +	2 vol. —	=	4 vol. gaz brômide.
2 vol. iode +	2 vol. —	=	4 vol. gaz iodide hydrique.
2 vol. fluor +	2 vol. —	=	4 vol gaz fluoride.

[1] Voyez *Règles de préparations pour ces corps.*

77. *Combinaisons avec le chlore.* Lorsque le chlore et l'hydrogène se trouvent en contact, et que la température ambiante vient à s'élever, ou que ces corps sont soumis à l'influence des rayons solaires, il y a combinaison instantanée de ces deux corps et formation d'un composé gazeux très-soluble dans l'eau (le chloride hydrique). L'affinité du chlore pour l'hydrogène est si grande, que ce dernier, en combinaison avec tout autre corps que le fluor, est toujours enlevé par le chlore.

Le brôme et l'iode ne se combinent parfaitement avec l'hydrogène, qu'autant qu'on le leur présente à l'état naissant; en sorte que le brômide et l'iodide hydrique qui résultent de cette combinaison, ne s'obtiennent guère que par la décomposition d'un composé hydrogéné, par le brôme ou par l'iode. On peut encore les produire par la décomposition de l'eau, au moyen d'un brômide ou d'un iodide, dont le radical peut se combiner avec l'oxygène de l'eau. Dans cette circonstance la formation simultanée de deux acides facilite leur séparation[1].

Le fluor est de tous les corps celui qui s'unit de préférence avec l'hydrogène. On ne peut en donner de meilleure preuve qu'en rappelant l'impossibilité où l'on se trouve d'isoler ce corps halogène de ses combinaisons, ce qui provient surtout de la propriété qu'a le fluor de décomposer l'eau à la température ordinaire et de s'emparer de l'hydrogène. On conçoit dès lors que les acides hydratés ne puissent servir à l'isolement du fluor. Les acides anhydres ne le peuvent pas davantage, parce que, pour accomplir la mission qu'ils auraient à remplir en agissant sur les fluorures, ils devraient être portés

[1] Voyez *Production de l'acide phosphoreux par l'iodide phosphoreux.*

à un degré de chaleur auquel le fluor, devenant libre, attaque et brûle les corps qui sont en sa présence.

L'acide fluoride hydrique peut s'obtenir facilement par la décomposition du fluorure calcique au moyen de l'eau et d'un acide.

EXEMPLE.

$$\left.\begin{matrix} Fl^2\,Ca \\ H^2\,O \\ \ddot{S} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Fl^2\,H^2 = \text{vapeur de fluoride hydrique.} \\ Ca\,\ddot{S} + Aq \text{ fixe.} \end{matrix}\right.$$

Cette opération se fait dans une cornue en plomb, parce que les vases de verre sont corrodés sur le champ par l'acide fluoride hydrique.

Composés du phosphore, de l'arsenic et du nitrogène.

78. Ces trois corps se combinent en plusieurs proportions avec l'hydrogène, lorsque ce dernier leur est présenté à l'état naissant. Les composés qu'ils forment peuvent être représentés par 2 vol. $R + H^6 = 4$ vol. de phosphure, arséniure, nitrure hydrique, avec condensation de moitié entre les éléments. Les composés de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le nitrogène se séparent nettement des composés de l'hydrogène avec les autres métalloïdes. Ils en diffèrent par le mode de condensation des éléments, par la composition et enfin par le rôle basique qu'ils peuvent jouer. Pour le prouver, il suffit de rappeler que les corps amphydes forment avec l'hydrogène des composés acides, qui ont pour formule 1 vol. $R + H^2 = 2$ vol. d'oxyde, sulfide, sélénide, telluride hydrique, avec condensation d'un tiers, et que les corps haloïdes produisent aussi avec l'hydrogène des composés acides, représentés par la formule 2 vol. $R + H^2 = 4$ vol. de fluoride, chloride, brômide et iodide hydrique sans condensation.

79. *Composés phosphorés.* Le phosphore s'unit en plusieurs proportions avec l'hydrogène, et donne naissance à deux composés gazeux, qui ont toujours été distincts l'un de l'autre par leurs propriétés chimiques.

L'un d'eux, l'hydrogène per-phosphoré (phosphure tri-hydrique, Berz.), jouit de la propriété de s'enflammer spontanément. L'autre, l'hydrogène proto-phosphoré (phosphure bi-hydrique, Berz.), ne s'enflamme point spontanément à la pression et à la température ordinaires.

M. Dumas, s'étant occupé de la détermination de ces deux composés, a cru pouvoir confirmer l'opinion antérieurement admise, que le gaz spontanément inflammable est plus riche en phospore que l'autre. M. Rose, qui, de son côté, a fait des recherches sur le même sujet, est arrivé à des conclusions opposées, c'est-à-dire à admettre que le gaz le plus riche en phosphore, selon M. Dumas, est, au contraire, le plus riche en hydrogène, et réciproquement. Nous ne pouvons attribuer la différence des résultats obtenus par ces deux habiles chimistes, qu'aux méthodes d'analyse qu'ils ont employées tous deux.

L'hydrogène per-phosphoré prend toujours naissance par la décomposition de l'eau, au moyen d'un phosphure alcalin ou du phosphore et d'une base quelconque, appartenant au groupe des oxydes potassique, sodique, lithique, barytique, strontique et calcique.

Dans les deux cas, il se produit un dégagement de gaz spontanément inflammable, formé d'hydrogène et de phosphore. Si ce gaz n'est recueilli qu'à la fin de l'opération, on le trouve mélangé d'une certaine quantité d'hydrogène libre. Dans ces deux cas encore, indépendamment de l'hydrogène per-phosphoré, il se forme

plus dignes de notre attention, le cyanogène. En effet, quel que soit le point de vue sous lequel on l'envisage, le cyanogène offre toujours le plus grand intérêt. Ses combinaisons dans les applications qu'on en peut faire, suffiraient déjà pour le distinguer des autres composés; mais il en diffère encore par un côté plus remarquable: nous voulons parler de la propriété qu'il possède de se comporter à la manière des corps simples, et de pouvoir, quoique composé, être rangé parmi les corps que nous considérons comme corps élémentaires. En combinant le cyanogène avec l'oxygène ou l'hydrogène, on peut, au moyen de ses combinaisons, passer aux produits des deux règnes, et franchir la barrière qu'on a voulu opposer au développement de la chimie, en établissant une distinction entre la matière inorganique et celle d'origine organique.

Le cyanogène, jouant le rôle d'un corps simple, mérite d'être étudié d'une manière toute spéciale, surtout dans les combinaisons : c'est le seul moyen d'établir les relations qui peuvent exister entre ses composés et ceux des métalloïdes. Nous nous livrerons à l'étude du cyanogène, quand nous aurons terminé celle des composés que forment les métalloïdes en s'unissant entre eux.

On n'a point encore combiné le bore avec le silicium.

L'hydrogène, en se combinant au carbone, fait fonction de radical (+); conséquemment ce n'est point encore ici le cas de parler des composés auxquels ces corps peuvent donner naissance.

Composés de l'hydrogène El (+) *avec les autres corps simples* El (—).

72. L'hydrogène ne peut être confondu avec les métalloïdes, car presque toutes ses propriétés l'en distinguent. Ainsi nous ne l'avons point vu jusqu'à présent, comme la plupart des autres métalloïdes, jouer le rôle de corps (—), ni donner à ses combinaisons le caractère acide; mais nous le voyons, au contraire, imprimer un caractère basique à un certain nombre de composés, à la formation desquels il concourt.

L'hydrogène se combine avec presque tous les métalloïdes. Son union avec un certain nombre d'entre eux, l'oxygène, le chlore, le brôme, etc., a lieu directement; avec d'autres, le nitrogène, le phosphore, etc., elle ne s'effectue que par voie indirecte. Les composés qui en résultent jouissent de propriétés qui ne permettent pas de confondre les métalloïdes entre eux; car, soit qu'on envisage le rôle que jouent ces composés, soit que l'on étudie le mode de condensation de leurs éléments, on découvre toujours des différences suffisantes pour les éloigner et pour justifier les groupes que nous avons établis dans cet ouvrage.

Composés oxydés, sulfurés, séléniés et tellurés.

73. *Composés oxydés.* L'hydrogène se combine en deux proportions avec l'oxygène. L'une de ces combinaisons se fait directement, par l'union de 2 vol. d'hydrogène et de 1 vol. d'oxygène, pour constituer 2 vol. de vapeur d'eau; en sorte qu'il y a condensation d'un tiers entre les éléments qui se combinent. L'autre ne se produit que par la combinaison indirecte de l'eau et de l'oxy-

Ce composé prend naissance dans une foule de circonstances. L'eau étant décomposée par la présence d'un nitrure, l'hydrogène se combine avec le nitrogène pour constituer de l'ammoniaque. Si la décomposition de l'eau a lieu d'une manière lente, par l'effet d'un métal qui s'oxyde au contact de l'air humide, il y a toujours aussi, comme dans l'exemple précédent, formation d'une certaine quantité d'ammoniaque. Un métal est-il susceptible de décomposer l'eau sous l'influence de l'acide nitrique, l'hydrogène dégagé pourra, si la réaction n'est point trop brusque, enlever successivement, par parties, l'oxygène de l'acide nitrique; en sorte que le nitrogène, devenant libre, se combinera avec une autre portion d'hydrogène, pour constituer l'ammoniaque, qui à son tour sature l'acide nitrique non décomposé[1].

Les matières d'origine organique qui renferment du nitrogène, fournissent toutes de l'ammoniaque par leur décomposition, au moyen du feu; quelques-unes en produisent aussi par l'action de l'eau et des acides, et d'autres enfin, par l'action de l'eau et des alcalis. L'ammoniaque, par le grand nombre de circonstances dans lesquelles elle peut prendre naissance, est l'un des composés les plus intéressants; elle n'est point réellement le produit de la combinaison immédiate du nitrogène et de l'hydrogène, mais plutôt celui de l'union directe d'un composé ($N^2 H^4$), corps (—) qui, se comportant à la manière des corps simples, s'unit directement avec l'hydrogène. Toutes les fois donc qu'on aura formé un composé par l'union d'un radical simple ou composé avec 1 éq. d'oxygène, de chlore ou de brôme, ou, en un mot, avec tout corps capable de se combiner

[1] Voyez *Action de l'acide nitrique étendu d'eau sur l'étain.*

directement avec l'hydrogène, et que ce composé se trouvera en présence de l'ammoniaque dans des circonstances convenables, il y aura toujours 2 vol. d'hydrogène enlevés à l'ammoniaque, et le radical composé ($H^4 N^2$) s'unira avec le radical simple ou composé, qui a perdu l'équivalent du corps électro-négatif avec lequel il était combiné précédemment.

EXEMPLES.

$$\left\{\begin{matrix}(C^2 O^2) + O \\ (N^2 H^4) + H^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}(N^2 H^4 + C^2 O^2) \text{ oxamide}^1. \\ H^2 O = \text{eau.}\end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix}(Cr O^2) + O \\ (N^2 H^4) + H^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}(N^2 H^4 + Cr O^2) = \text{chrom-amide.} \\ H^2 O = \text{eau.}\end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix}(Cr O^2 + Cl^2) \\ N^2 H^4 + H^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}(N^2 H^4 + Cr O^2) = \text{chrom-amide.} \\ H^2 Cl^2 = \text{chloride hydrique qui s'unit}\end{matrix}\right.$$

à une proportion de gaz non décomposé.

Bien que le radical composé ($H^4 N^2$) n'ait point encore été isolé, on ne peut révoquer en doute son existence, qui est établie par un très-grand nombre de faits.

82. *Ammonium.* Lorsque l'on fait un amalgame de potassium, et qu'on le met en contact avec une dissolution saturée de sel ammoniac, l'eau se trouve décomposée; son oxygène se porte sur le potassium et l'oxyde. L'oxyde potassique formé déplace l'ammoniaque du sel ammonique. L'ammoniaque qui devient libre, se trouvant à l'état naissant en présence de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, se combine à lui et constitue un composé qui a les caractères des métaux; il se dissout dans le mercure, change les propriétés de ce métal, augmente considérablement son volume, en change l'éclat et le solidifie.

En soumettant du sel ammoniac légèrement humecté

[1] C'est ainsi que M. Dumas a désigné ce corps.

à l'action de la pile, de manière à ce qu'une capsule de ce sel, remplie de mercure, établisse la communication entre les pôles, avec la précaution de faire plonger le fil du pôle négatif dans le mercure, on verra celui-ci augmenter de volume, et dans cette dernière expérience, il se formera un produit analogue à celui qui résulte de l'action d'une dissolution de sel ammonique sur l'amalgame de potassium. La formation de ce composé est susceptible de s'expliquer de deux manières. On peut admettre, d'une part, la décomposition de l'eau et du sel ammonique; dans ce cas, l'acide et l'oxygène de l'eau se rendent au pôle positif, l'hydrogène et l'ammoniaque au pôle négatif, et là ces deux corps, rencontrant le mercure, se combinent sous l'influence de ce métal. Dans l'autre, on reconnaît la décomposition pure et simple du chlorure ammonique en ses éléments, chlore et ammoniaque; le premier se portant au pôle positif, et le second, l'ammonium ($H^8 N^2$), au pôle négatif, où il s'amalgame avec le mercure. Dans cette dernière hypothèse, l'eau dont on est obligé de se servir pour le succès de cette expérience, ne doit jouer d'autre rôle que celui de corps conducteur.

Indépendamment de ces trois composés dont l'existence paraît assez bien prouvée, il doit en exister un quatrième, formé de $N^2 H^2$. La manière dont nous envisageons les composés binaires ne nous permet pas d'admettre l'existence de $N^2 H^4$, sans reconnaître préalablement celle de son intermédiaire ($N^2 H^2$); car toutes les combinaisons entre deux corps se font successivement d'équivalent à équivalent, et nous pensons que l'époque n'est pas éloignée où l'on reconnaîtra généralement la justesse de ces principes, dont l'application conduit à désigner les composés du nitrogène et de l'hydrogène par les formules suivantes :

$$\left.\begin{array}{r}(N^2 H^2) = 4 \text{ vol. } A \\ 4 \text{ vol. } (A + H^2) = 4 \text{ vol. } B \\ 4 \text{ vol. } (B + H^2) = 4 \text{ vol. } C \\ 4 \text{ vol. } (C + H^2) = 4 \text{ vol. } D\end{array}\right\} \begin{array}{l}A = N^2 H^2 \\ B = N^2 H^4 \\ C = N^2 H^6 \\ D = N^2 H^8\end{array}$$

83. *Composés du bore et du silicium.* Le bore et le silicium en combinaison avec l'hydrogène ne produisent pas de composés gazeux. Ceux qu'ils forment ont été très-peu étudiés et ne présentent rien de remarquable jusqu'à présent.

84. *Composés carbonés.* De toutes les combinaisons de l'hydrogène, les plus intéressantes et les plus nombreuses sont sans contredit celles qu'il forme avec le carbone. Leur formation peut avoir lieu au sein de la terre, lorsqu'il s'y trouve des dépôts de matières organiques : aussi voyons-nous le gaz qui se dégage des lieux marécageux, celui qui s'exhale des excavations dans les terrains houillers, être principalement formés d'hydrogène et de carbone.

Durant les fonctions de la vie animale, et pendant le développement des végétaux, il s'opère aussi un très-grand nombre de combinaisons du carbone avec l'hydrogène[1].

Enfin, les matières d'origine organique soumises à l'action de certains agents physiques et chimiques, subissent des décompositions qui font apparaître de nouvelles combinaisons du carbone avec l'hydrogène, non moins nombreuses que les précédentes.

Les carbures hydriques varient : par leur état, car tantôt ils sont gazeux, tantôt liquides et tantôt solides; par leur composition, parce qu'ils diffèrent souvent

[1] On conçoit alors que ces combinaisons doivent jouer un grand rôle dans l'étude des produits organiques. A cet effet, nous ferons voir (*Théories des matières organiques*) que cette étude est un guide puissant pour aborder les mystères de la formation des matières organiques.

dans les proportions des éléments qui les constituent; par le mode de condensation, car il est des composés dans lesquels on a trouvé par l'analyse les mêmes rapports entre les éléments, tandis qu'ils jouissent de propriétés tout à fait différentes, ce qui ne peut être attribué qu'à un autre arrangement moléculaire. En effet, des carbures hydriques de même composition, étant comparés à l'état de vapeur, pourront représenter sous le même volume des quantités de carbone ou d'hydrogène, qui sont entre elles comme 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 32.

EXEMPLES.

$C^2 H^4$ = méthylène.
$C^4 H^8$ = hydrogène bi-carboné.
$C^8 H^{16}$ = carbure hydrique.

Nous pensons que c'est à ces modes de condensation qu'il faut attribuer, en grande partie, les variations que l'on observe dans les propriétés physiques et chimiques de toutes les combinaisons qui viennent de nous occuper, et que c'est par l'étude des causes qui déterminent ces condensations qu'on parviendra à consolider les fondements de la chimie.

Il est digne de remarque que, pour la formation des êtres organisés, la nature n'a besoin que de trois ou quatre corps réputés élémentaires pour constituer une infinité de substances, qui n'ont souvent entre elles d''autres points de ressemblance que leur composition élémentaire; ce dont il est facile de se convaincre par la comparaison des exemples ci-après :

Huiles essentielles de térébenthine, de citron, de camphogène	$C^{10} H^{32}$
Huile de naphte . . . . Eupiome.	$C^{12} H^{20}$

Bensine........................ $C^{12} H^{12}$
Naphtaline..................... $C^{20} H^{16}$

Pour se représenter toutes les matières inorganiques, les chimistes ont besoin d'une cinquantaine d'éléments au moins, qu'ils combinent et associent en proportions diverses. Or, le rôle que jouent le carbone et l'hydrogène dans la formation des êtres organiques, doit nous faire penser que les corps simples inorganiques sont moins nombreux qu'on ne le suppose maintenant, et qu'un grand nombre de corps, appelés *élémentaires*, ne doivent être considérés que comme l'expression de la puissance des agents que nous avons actuellement à notre disposition.

Qu'un jour nous parvenions à posséder d'autres agents plus énergiques, des corps réputés simples seront reconnus composés, et il en résultera nécessairement qu'on mettra moins d'importance à constater l'existence de nouveaux corps simples, qu'à rattacher les corps qui ne paraissent pas l'être au groupe dont ils semblent dériver.

Alors seulement, la distinction que l'on établit généralement entre la chimie organique et la chimie inorganique pourra entièrement disparaître. On reconnaîtra que la matière qui éprouve de si grandes modifications dans son essence, lorsqu'elle contribue à la formation des êtres organisés, en subit d'aussi importantes, lorsqu'elle concourt à la formation des êtres inorganiques.

Après avoir parlé des combinaisons du carbone avec l'hydrogène qui se trouvent dans la nature, il nous reste à dire un mot sur le petit nombre de celles qu'on peut opérer dans les laboratoires, et qui n'ont été que très-peu étudiées. On les obtient, en traitant par l'eau et l'acide sulfurique, de la fonte ou le carbure d'un métal capable d'opérer la décomposition de l'eau.

Du cyanogène et de ses composés avec les métalloïdes.

85. Nous avons déjà vu dans quelles circonstances ce corps composé peut prendre naissance, et quelles sont les propriétés qui lui ont valu le nom de *corps simple*.

Il est facile d'établir le rôle que joue le cyanogène dans ses combinaisons; car il se comporte toujours comme R (+), par rapport aux corps amphydes et halloïdes, et comme corps (—) envers les autres métalloïdes.

Des combinaisons du cyanogène avec l'oxygène.

86. L'oxygène ne se combine avec le cyanogène qu'autant qu'on met ces deux corps en présence dans des circonstances particulières. On avait pensé d'abord que la combinaison pouvait avoir lieu en plusieurs proportions, et qu'il existait des acides *cyaneux* et *cyanique*. Cependant, en examinant la question plus attentivement, on est parvenu à prouver que si un grand nombre d'acides résultaient de l'union du cyanogène avec l'oxygène, tous présentaient la même composition, puisque le rapport de leurs éléments était représenté par 2 vol. de cyanogène et 1 vol. d'oxygène. Les propriétés physiques et chimiques et la capacité de saturation en particulier, sont les caractères qui les différencient.

Dans l'état actuel, on n'admet pas moins de quatre acides, résultant de l'union du cyanogène avec l'oxygène, lesquels offrent tous la même composition. Ce sont :

l'acide fulminique . . . . $= Cy^2 O$
— cyanique. . . . . . $= Cy^2 O$
— cyanurique . . . . $= Cy^3 O \frac{1}{2}$
— para-cyanurique $= Cy^3 O \frac{1}{2}$

Nous croyons qu'aucune opinion ne peut être maintenant définitivement arrêtée au sujet de ces corps, l'étude du cyanogène laissant encore quelque chose à désirer, et la composition moléculaire de ces acides n'étant point encore connue.

Les acides cyanique et fulminique se confondent par leur composition et leur capacité de saturation, qui sont les mêmes; mais ils diffèrent par toutes leurs propriétés chimiques. L'acide fulminique ne peut être isolé; il a si peu de stabilité, qu'en combinaison avec les bases les plus puissantes, il se décompose avec explosion par l'effet du choc ou d'une faible élévation de température. L'acide cyanique, au contraire, a été mis en liberté et peut prendre naissance sous l'influence d'une température passablement élevée. Enfin, par le dernier acide, en contact avec l'ammoniaque et l'eau, on parvient à former un composé *sui-generis* cristallisable, l'*urée*, que ne produit point dans les mêmes circonstances l'acide fulminique.

Des différences si notables entre les propriétés chimiques de deux corps qui sont comparables par leur composition, ne pouvant être attribuées qu'à l'arrangement de leurs molécules, on en a fait un groupe de corps isomères[1].

Avant d'adopter cette opinion, cherchons dans l'examen des circonstances où se forment les acides cyanique et fulminique quelques faits qui nous facilitent la découverte de l'arrangement moléculaire de ces deux corps acides; après quoi, nous verrons quelles sont les relations qu'il peut y avoir entre eux et les acides cyanurique et para-cyanurique.

L'acide cyanique prend naissance par l'action du

[1] Voyez *Isomerie*.

cyanogène sur un oxybase puissant; par exemple, avec les oxydes potassique, sodique, barytique, etc. Il se produit aussi pendant la calcination du cyanure potassique, en présence de l'air ou de l'oxygène, ou, mieux encore, en calcinant un mélange de cyanure ferroso-potassique et de suroxyde manganique. Le produit calciné traité par l'alcool cède à ce véhicule le cyanate qui s'est formé, et ce sel, plus soluble à chaud qu'à froid, cristallise au milieu de la dissolution alcoolique devenue froide. On voit donc par ces exemples que l'acide cyanique est formé par l'oxydation du cyanogène, dont il est un produit dérivé.

L'acide fulminique ne prend point naissance dans les mêmes circonstances, car on ne l'obtient que par l'action de l'acide nitrique et du nitrate mercurique ou argentique sur l'alcool. L'alcool étant représenté par la formule $C^4 H^{12} O^2$, l'acide nitrique, par l'oxygène qu'il renferme, brûle l'hydrogène de l'alcool et une partie de son carbone. En laissant de côté les produits accidentels ou consécutifs qui peuvent se former en même temps que l'acide fulminique, les chimistes se sont représentés la formation de ces corps au moyen de l'alcool et des nitrates. Cela leur était d'autant plus facile que la composition élémentaire des fulminates avait été rétablie avec une extrême précision par MM. Gay-Lussac et Liebig, qui leur ont donné les formules qui suivent : $C^2 N^2 O^2 R$ ou $Cy^2 O + Ag O$, ou enfin $Cy^2 O + Hg O$.

S'il est aisé de concevoir la formation de ces sels, il est difficile de présenter des expériences qui prouvent leur constitution moléculaire, et nous devons dire qu'il y a même dans la préparation de ces composés des phénomènes qui tendent à infirmer la composition moléculaire qu'on leur a assignée. En effet, les fulmi-

nates en contact avec un excès d'acide nitrique sont transformés en oxalates. Les cyanates ne jouissent point de cette propriété. Or, sachant que l'acide oxalique n'est formé que par l'oxydation de l'oxyde carbonique, il faut nécessairement en conclure que cet oxyde fait partie constituante des fulminates. Ceux-ci, ne pouvant plus alors être envisagés comme dérivés du cyanogène, cessent d'être confondus avec les cyanates.

Pour connaître le rôle de l'oxyde carbonique dans les fulminates, il fallait trouver des composés qui leur fussent analogues et qui continssent au nombre de leurs *éléments* un corps comparable à l'oxyde carbonique. Parmi les corps simples, celui qui, selon nous, s'en rapproche le plus est l'hydrogène; car

2 vol. hydrogène...... + 1 vol. oxyg. = 2 vol. vapeur d'eau.
2 vol. oxyde carbonique + 1 vol. oxyg. = 2 vol. gaz carbonique.

Les propriétés chimiques de l'eau et de l'acide carbonique se confondent à un tel point, qu'il est très-difficile de séparer l'histoire chimique de l'eau de celle de l'acide carbonique.

En reconnaissant que l'hydrogène est l'analogue de l'oxyde carbonique, on trouvera bientôt dans l'étude des composés que ce dernier peut produire, en se combinant avec le nitrogène, des exemples frappants de leur analogie entre eux.

Nous avons constaté que $N^2 H^4$ peut exister dans beaucoup de combinaisons; or, un nouvel examen des composés qui se produisent par l'action de l'ammoniaque sur les oxydes ou sur les chlorures facilement réductibles, ne nous permet pas de les représenter autrement que comme des composés ($N^2 H^4 R$) s'unissant tantôt à l'eau et tantôt à l'ammoniaque. Si l'oxyde carbonique est donc réellement l'analogue de l'hydro-

gène, il pourra, si les circonstances sont favorables, donner naissance à des composés semblables par leurs compositions et leurs propriétés.

Les expériences que nous avons publiées[1] sur les altérations que l'alcool peut éprouver, nous permettent de constater dans ce liquide la présence de l'*oxyde carbonique* comme principe constituant. En conséquence, au lieu de représenter l'alcool par les formules $C^4 H^{12} O^2$, ou par $C^4 H^8 H^4 O^2$, ou enfin par $C^4 H^{10} O H^2 O$, nous lui assignons la composition suivante : $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$; en un mot, nous nous le représentons comme un carbure hydrique, dans lequel 4 vol. d'hydrogène ont disparu pour être remplacés par 4 vol. d'oxyde carbonique.

Les produits qui résultent de l'altération de l'alcool au moyen de l'acide nitrique et des nitrates mercurique ou argentique, étant très-variés et encore imparfaitement connus, on conçoit qu'il n'est possible de représenter en formule l'équation de cette opération qu'en faisant une véritable équation de chiffres. Cependant, par la simple application des principes élémentaires de chimie, on voit à l'aide de la formule que nous avons donnée de l'alcool, que le corps qui peut être brûlé en premier lieu est l'hydrogène, et que 10 vol. d'hydrogène, disparaissant, doivent être enlevés par 5 vol. d'oxygène; et enfin que le nitrogène provenant de la décomposition de 1 éq. d'acide nitrique, qui a dû fournir 5 éq. d'oxygène, se trouve être justement dans des proportions convenables pour former avec $C^2 O^2$ le composé $(C^2 O^2)^4 N^2$, correspondant à $N^2 H^4$, que nous avons vu exister en combinaison. Dans cette réaction il reste encore à découvrir ce que devient l'oxygène appartenant à l'oxyde métallique qui existe dans le nitrate employé,

[1] *Institut*. Janvier 1838.

ainsi que le composé $C^2 H^2$, puisque nous n'avons vu figurer que $C^2 O^2 + H^{10}$, qui, retranché de $C^2 H^{12} C^2 O^2$ l'alcool,

$$\begin{array}{r} C^2 H^{12} C^2 O^2 \\ H^{10} C^2 O^2 \\ \hline \text{donne } C^2 H^2 \end{array}$$

C'est à l'oxydation de ce corps ($C^2 H^2$), et aux altérations que ses dérivés éprouvent, qu'il faut sans doute attribuer les produits nombreux qui prennent naissance pendant que l'alcool, l'acide nitrique, les nitrates mercurique et argentique se trouvent en présence. Quoique tous ces produits soient encore inconnus, et que nous ne puissions nous appuyer de leur composition et du rapport qui existe entre les quantités de chacun d'eux pour prouver la manière dont nous envisageons la composition moléculaire des fulminates, nous n'en demeurons pas moins convaincu que les fulminates ne dérivent point du cyanogène, et que toutes les réactions qu'on est dans le cas de faire subir à ces composés, se prévoient et s'expliquent mieux en reconnaissant l'oxyde carbonique et le nitrogène comme leurs élements constitutifs. En admettant que les fulminates sont analogues aux (*ammoniures*) combinaisons qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur les composés binaires du premier ordre facilement réductibles, l'existence de l'acide fulminique ne peut plus être admise.

Les acides cyanurique et para-cyanurique sont évidemment des dérivés de l'acide cyanique. Le premier se forme par l'altération de l'urée au moyen de la chaleur[1], et le second par celle d'un cyanate au moyen d'un acide, ou enfin, comme l'ont encore observé MM. Wœhler et Liebig, par une modification molé-

[1] C'est le composé que nous avons dit être formé par l'action simultanée de l'ammoniaque, de l'eau et de l'acide cyanique.

culaire de l'acide cyanique hydraté abandonné à lui-même. Il faut donc reconnaître une relation entre ces acides, d'autant plus que non-seulement il est possible de passer, suivant les circonstances, de l'acide cyanique à l'acide cyanurique ou à l'acide para-cyanurique, mais encore parce qu'il est même facile, au moyen de ces deux derniers, de repasser à l'acide cyanique qui leur a donné naissance.

Quoique un grand nombre d'expériences nous prouvent la connexion de ces acides entre eux, il n'en est aucune qui soit de nature à nous guider sur leur véritable constitution moléculaire; en sorte que nous restons complétement dans le doute quand nous cherchons à découvrir si ces combinaisons sont des composés binaires du premier ordre ayant le cyanogène pour radical, ou si ce sont des composés d'un ordre plus élevé. On doit donc faire une nouvelle étude de ces corps, et rechercher avant tout la cause qui détermine la modification de l'acide cyanique et sa transformation en acide para-cyanurique. Il est important aussi de s'assurer si, pendant que cette espèce de métamorphose s'opère, aucun autre produit ne prend naissance.

Nous sommes d'autant plus porté à penser qu'il peut s'en former plusieurs, qu'en nous occupant des composés du chlore et du cyanogène, nous verrons le chloride cyanique, correspondant de l'acide cyanique, subir une modification du même genre et se transformer en plusieurs produits. Quant à la composition de ces acides, en partant de leur capacité de saturation, voici celle qu'on a cru pouvoir leur donner :

Acide cyanique......... $Cy^2O + H^2O$
— cyanurique....... $C^3N^3O^3H^3 =^{1} (Cy^2O + H^2O)$
— para-cyanurique. $C^2N^2O^2H^2 = (Cy^2O + H^2O)$

87. *Composés sulfurés.* Les circonstances dans lesquelles le cyanogène s'oxyde, sont aussi celles où il peut se sulfurer; car, en calcinant le cyanure potassique ou le cyanure ferroso-potassique avec du soufre, il y a sulfuration de deux éléments de ces composés (cyanogène et métal), et formation d'un sulfide et d'un sulfure, qui ne peuvent rester en présence sans produire un *sulfo-sel.* On obtient donc par la calcination d'un mélange de soufre et de cyanure potassique un sel cristallisable bien défini, dont la composition élémentaire est représentée par $KC^2 N^2 S^2$.

Des chimistes, admettant que ce composé résulte de l'union directe du potassium avec un nouveau corps analogue au cyanogène ($Cy^2 S^2$), qu'ils ont appelé *sulfo-cyanogène*, ont désigné ce composé salin par le nom de *sulfo-cyanure de potassium.* Nous ne pouvons partager cette manière de voir, qui aurait pour effet de séparer complétement les composés oxydés des composés sulfurés du cyanogène, et nous représentons ce sel par $Cy^2 S + KS$ = sulfo-cyanate potassique, de même que son analogue est représenté par $Cy^2 O + KO$ = cyanate potassique.

Quand on traite le composé $KS\, Cy^2 S$ par le chlore, $Cy^2 S + S$ se trouve déplacé, parce que le chlore, se combinant directement au potassium en formant du chlorure potassique, déplace $Cy^2 S$, insoluble en même temps que S. Ces deux derniers corps se combinent-ils au moment où ils deviennent libres? ou ne sont-ils que mélangés? Ce fait n'est établi par aucune expérience.

En traitant le sulfo-cyanate potassique par un oxacide, il y a formation d'un composé ($Cy^2 S^2 H^2$), dont la production s'explique, si l'on admet que le sulfide hydrique, peut jouer le rôle de base, par rapport au sulfide cyanique, de même que son correspondant,

l'*oxyde hydrique*, qui joue le rôle d'acide envers les oxybases puissantes, et se comporte au contraire comme base par rapport aux oxacides énergiques.

EXEMPLES.

$$(\overline{H^2}O) + (\overset{+}{\dot{K}}) \qquad (\overline{Cy^2}S) + (\overset{+}{H^2}S)$$
$$(\overset{-}{\dddot{S}}) + (\overset{+}{H^2}O) \qquad (\overline{H}^2S) + (\overset{+}{\dot{S}}K)$$

En raisonnant de cette manière, on n'a point besoin de créer un radical hypothétique pour l'explication de ces phénomènes; car, $KS + Cy^2S$ se trouvant en contact avec un oxacide et de l'eau $OH^2 + SO^3$, il y aura :

$$\begin{cases} KO + SO^3 \text{ sulfate potassique.} \\ (\underset{+}{H^2}S) + (S\,\underset{-}{Cy^2}) = \text{sulfo-cyanate hydrique.} \end{cases}$$

Le sulfide cyanique existerait donc en combinaison avec le sulfide hydrique, de même que l'acide cyanique existe en combinaison avec H^2O.

88. *Composés séléniés et tellurés.* On ne connaît pas de composés du cyanogène avec le sélénium et le tellure dans lesquels ces derniers corps fassent fonction de corps (—).

89. *Composés fluorés.* Il n'en existe point.

90. *Composés chlorurés.* Le cyanogène se combine facilement avec le chlore, surtout lorsque ces deux corps sont mis en présence à l'état naissant. Deux composés ont été reconnus pouvoir résulter de cette union.

L'un, solide à la température ordinaire, a été désigné sous le nom de *per-chlorure de cyanogène*. Il s'obtient, en exposant à l'action des rayons solaires un flacon de 1 litre rempli de chlore sec, dans lequel on introduit environ 1 gr. d'acide cyanide hydrique anhydre. Sous cette influence le chlore, agissant sur l'hydrogène, déplace une partie du cyanogène, qui à son tour s'unit au chlore pour constituer une combinaison.

L'autre composé est gazeux à la température ordinaire; il a été connu d'abord sous le nom d'*acide chloro-cyanique*, et plus tard sous celui de *proto-chlorure de cyanogène*. Il s'obtient en mettant en contact avec le chlore gazeux le cyanure mercurique humecté, ou bien en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution aqueuse de cyanide hydrique. Dans l'un et l'autre cas le cyanure mercurique ou le cyanide hydrique se trouve décomposé par le chlore, et il y a formation d'un nouveau composé du chlore et du cyanogène.

De ces deux composés, celui qui est gazeux a été découvert le premier. Reconnu par M. Berthollet, il fut étudié ensuite par M. Gay-Lussac, qui fixa les chimistes sur la véritable composition de ce gaz. M. Serrulas découvrit plus tard le composé solide, et à cette occasion il crut devoir faire une nouvelle étude du composé gazeux, afin de saisir les relations ou les dissemblances que ces composés pouvaient offrir. Le résultat de ses recherches fut que le composé solide qui se forme par l'action du chlore sec sur du cyanide hydrique anhydre, devait être représenté par $Cy^2 Cl^4$, et que le composé gazeux qui prend naissance par l'action du chlore sur le cyanide hydrique étendu d'eau, devait être représenté par $Cy^2 Cl^2$, composition que lui avait déjà assignée M. Gay-Lussac. C'est à l'occasion de ce travail que M. Serrulas proposa de consacrer à ces deux composés des noms qui en rappelassent la composition, et c'est ainsi qu'ils furent désignés sous les noms de *proto-chlorure* et de *per-chlorure de cyanogène*.

Aux recherches de M. Serrulas sur ces combinaisons du cyanogène succéda l'important travail de MM. Wœhler et Liebig sur la formation de l'urée, travail dans lequel ces savants furent conduits à élever des doutes

sur la composition assignée par M. Serrulas à l'acide cyanique, et par suite sur celle attribuée par ce même chimiste au per-chlorure de cyanogène.

Par des analyses répétées, MM. Wœhler et Liebig reconnurent à l'acide cyanique une autre composition que celle que lui avait donnée M. Serrulas : calculant la composition du *per-chlorure de cyanogène*, en partant de celle de l'acide cyanurique auquel il donne naissance par sa décomposition en présence de l'eau, ces chimistes représentèrent le chloride cyanique par $Cy^2 H^2 + Cl^4$, c'est-à-dire comme formé de chlore et de cyanide hydrique ; en conséquence la formation de l'acide cyanurique devenait assez vraisemblable.

Depuis l'époque où ces travaux ont été faits, la tendance des esprits à découvrir des corps isomères, a exercé son influence jusque sur ces deux chlorides, et l'on en a fait bientôt deux cas d'isoméries; en sorte que ces deux corps, l'un solide et l'autre gazeux, étant reconnus avoir la même composition ($Cl^2 Cy^2$), on n'y a plus admis d'autre différence que dans l'arrangement moléculaire.

Bien qu'aux yeux de plusieurs chimistes ce sujet ne laissât peut-être plus rien à désirer, nous avons néanmoins entrepris de nouvelles expériences sur le chloride cyanique, qui, quoique non encore terminées, nous permettent cependant de prévoir dès à présent que les composés du chlore avec le cyanogène ne sont point encore bien connus, et que probablement il y a dans toutes les combinaisons du cyanogène un corps qui a toujours échappé aux moyens d'investigation des chimistes.

Nous allons exposer brièvement ici les observations que nous avons faites sur le composé gazeux, afin que chacun soit à même d'en apprécier les conséquences.

Nous avons obtenu le chloride cyanique en procédant à sa préparation de la manière suivante. A un appareil duquel se dégageait du chlore lavé, en passant au travers d'un flacon contenant de l'eau, on adapta un tube, plongeant au fond d'un ballon de 0,lit 6. Dans ce ballon on introduisit une dissolution aqueuse et concentrée de cyanide hydrique, et au col du ballon fut ajouté un bouchon à deux ouvertures, donnant passage, l'une au tube plongeur destiné à faire arriver le gaz chlore au fond du ballon, et l'autre à un petit tube courbé à angle droit, communiquant avec un autre tube plus grand de 3 centimètres de diamètre et 25 à 30 de longueur, rempli de chlorure calcique et de marbre. Ce dernier tube communiquait, par un tube étroit recourbé à angle droit, au fond d'un matras à long col, qu'on avait eu la précaution de dessécher parfaitement. Le ballon contenant le cyanide hydrique et l'eau, fut placé dans une terrine, de manière à pouvoir être refroidi par un mélange de sel et de glace. Le petit matras plongeait dans un vase à précipité assez élevé, pour que le refroidissement pût avoir lieu sur tous les points à la fois. Les choses étant ainsi disposées, on fit passer un courant de chlore dans le ballon contenant l'acide cyanide hydrique. Ce gaz fut absorbé avec une telle promptitude, que, malgré le courant le plus rapide, on ne vit jamais s'échapper la plus petite bule de chlore. Comme il faut environ dix heures pour saturer ainsi une cinquantaine de grammes d'acide cyanide hydrique, on doit avoir la précaution de renouveler le mélange réfrigérant; car dans le cas contraire le chloride disparaîtrait dans l'air et incommoderait fortement l'expérimentateur. Lorsque le cyanide hydrique fut saturé de chlore, ce que l'on reconnut à la coloration du gaz qui occupait l'espace vide que le liquide lais-

sait dans le ballon, on procéda alors à l'extraction du chloride cyanique (proto-chlorure de cyanogène). A cet effet, le ballon retiré du mélange réfrigérant, fut abandonné à lui-même et se mit bientôt en équilibre avec l'air ambiant. Il se manifesta alors une ébullition due à la production du gaz chloride cyanique. Ce gaz, en passant au travers du tube contenant le marbre et le chlorure calcique, abandonna à la craie le gaz chloride hydrique qu'il aurait pu entraîner avec lui, et au chlorure calcique la vapeur d'eau dont il devait être saturé. Le gaz ainsi dépouillé de chloride hydrique et de vapeur d'eau se rendit au fond du petit matras, lequel, ayant été convenablement refroidi par le mélange de sel et de glace, permit au gaz de s'y liquéfier. L'ébullition ayant cessé, on enleva le matras, et, afin de maintenir le chloride cyanique à l'état liquide, on étira à la lampe le col de ce matras. Ce composé avait tous les caractères assignés au chloride cyanique (proto-chlorure de cyanogène) : gazeux à la température de — 10 degrés, il se liquéfia à une température de — 12 à — 15 degrés ; placé dans un mélange frigorifique, dont la température était de — 18 à — 20 degrés, il passa à l'état solide, en prenant la forme cristalline et régulière d'aiguilles prismatiques longues de 4 à 5 pouces ; il y en eut même qui occupèrent toute la longueur du col du matras. Ce produit, abandonné à lui-même pendant quelques jours, subit des modifications très-intéressantes : il changea de nature, et, de transparent qu'il était d'abord, devint légèrement trouble et puis s'éclaircit de nouveau, en laissant déposer de petits cristaux opaques sous forme de mamelons. Peu après, on vit se former encore d'autres cristaux transparents et réguliers, qui grossirent promptement, et pendant lesquels on entendit un certain pétillement.

Deux ou trois jours après, il y eut de ces cristaux qui atteignirent 5 lignes de diamètre. A mesure qu'ils se déposaient, le liquide, d'incolore qu'il était, devenait de plus en plus visqueux et se colorait en jaune. L'intensité de cette couleur augmentait avec la viscosité de la liqueur. Tous ces phénomènes ayant eu lieu, on brisa l'effilure du matras sans qu'il y eut dégagement de gaz; ce qui prouve évidemment que le chloride cyanique introduit dans ce matras avait tout à fait changé de nature, et qu'il n'a pas une composition aussi simple que celle qu'on lui suppose généralement[1].

L'intérêt qu'excite la transformation du chloride cyanique en deux produits nouveaux, augmente encore quand on voit son analogue, l'acide cyanique, subir aussi une modification de ce genre, en se changeant en acide para-cyanurique. Mais pour reconnaître avec MM. Wœhler et Liebig, qui l'ont observée, que l'acide cyanique, en se décomposant, ne peut donner naissance qu'à l'acide para-cyanurique, il faudrait supposer que le chloride et l'acide cyanique se modifient tous deux suivant des lois différentes, puisqu'un de ces corps formerait deux produits et l'autre un seul. Nous ne pensons pas qu'il en soit ainsi, et nous trouvons plus naturel d'admettre que pendant la décomposition de l'acide cyanique, il peut se former aussi deux produits. Si cependant de nouvelles expériences sur la modification que subit l'acide cyanique venaient confirmer celles de MM. Wœhler et Liebig, il faudrait rechercher si l'acide

[1] Ces expériences n'ont pu être continuées ce printemps, à cause de la volatilité du chloride cyanique et de son action délétère; mais nous les terminerons l'hiver prochain. Si nous n'entrons pas aujourd'hui dans de plus amples détails à ce sujet, c'est qu'elles font partie d'un travail plus général sur l'action qu'exerce le chlore sur les substances organiques, travail que nous avons entrepris conjointement avec un de nos élèves les plus distingués, M. Kopp, préparateur à la faculté des sciences.

para-cyanurique, ne contient pas comme principe constituant deux composés oxydés, qui seraient entre eux comme les deux composés principaux qui résultent de la décomposition du chloride. Dans ce cas, l'acide para-cyanurique serait un composé binaire du second ordre et non point l'oxyde du radical cyanogène.

Des faits de ce genre, et aussi inexplicables, sont signalés dans presque tous les travaux qui ont été publiés sur le cyanogène et ses combinaisons; car il y a dans toutes ces dernières quelques points imparfaitement éclaircis et qui exigent un nouvel examen.

En préparant en même temps une certaine quantité de cyanure mercurique, on obtient des cristaux sous forme de pyramides triangulaires, d'aiguilles, et enfin sous celle de volumineux octaèdres allongés. Ces cristaux se comportent différemment; tous ne donnent pas des volumes égaux de cyanogène, et ne laissent non plus pour résidu les mêmes quantités de la *substance, couleur chocolat*, que l'on trouve après la calcination du cyanure mercurique dans la préparation du cyanogène.

91. *Composés brômés et iodurés.* Le cyanure mercurique légèrement humecté d'eau, traité par le brôme ou par l'iode, est décomposé, et il se produit du brômure ou de l'iodure mercurique. Le cyanogène déplacé se combine alors avec l'excès de brôme ou d'iode employé, et forme avec l'un d'eux le brômide ou l'iodide cyanique. La composition de ces corps n'a point été rigoureusement établie; en sorte que l'on en est encore à se demander si l'on obtiendra avec le brôme et l'iode des combinaisons analogues à celles du chlore. Nous ne pourrons nous prononcer tant qu'il régnera de l'incertitude dans notre esprit, relativement à la véritable composition des chlorides.

En voyant que l'eau est indispensable à la formation des brômides et des iodides, on est curieux de savoir si les phénomènes qu'on observe pendant cette réaction se passent d'une manière aussi simple qu'on l'a annoncé. Nous pensons qu'on peut d'autant mieux en douter, que les composés brômés et iodurés ont beaucoup de rapports avec le composé gazeux, formé par le chlore et le cyanogène, qui, abandonné à lui-même, se transforme en deux produits, comme nous l'avons énoncé plus haut.

92. *Composés phosphorés et arséniés.* Ils sont inconnus ou peu étudiés.

93. *Composés nitrogénés.* Le cyanogène et le nitrogène, mis en présence dans des circonstances convenables, peuvent se combiner et produire un nouveau corps, qui se comporte, comme le cyanogène, à la manière des corps simples, et qui en conséquence a reçu le nom particulier de *mellon*. Sa combinaison avec l'oxygène produit de l'acide mélonique, lequel, en combinaison à son tour avec des bases, forme des mélonates. Le mellon en combinaison avec les métaux produit les mélonures[1].

Le mellon prend naissance lorsqu'on calcine le sulfide cyanique, mélangé ou combiné, avec 1 at. de soufre ($Cy^2 S^2$). Une portion du soufre se dégage à l'état libre; l'autre agit sur une partie du carbone appartenant au cyanogène, et le transforme en sulfide carbonique. Du nitrogène se trouve ainsi être mis en liberté, et, au lieu de se dégager, se combine avec le cyanogène non décomposé pour former le composé $C^3 N^4$, qui nous occupe en ce moment. Il résiste à une très-haute température sans se décomposer.

[1] Altéré par l'acide nitrique et l'eau, le mellon produit un nouveau corps, l'acide cyanilique, qui a beaucoup d'analogie avec l'acide cyanurique.

94. *Composés hydrogénés.* Le cyanogène pré
l'état naissant à l'hydrogène se combine avec
nier pour constituer le cyanide hydrique; c'es
nairement par la décomposition du cyanure m
que, au moyen du chloride hydrique, qu'on l'o

Il se produit du chlorure mercurique et du
hydrique, d'après la formule :

$$\left.\begin{matrix} Cl^2\,H^2 \\ Cy^2\,Hg \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Cy\,H^2 \\ Cl^2\,Hg \end{matrix}\right.$$

On a annoncé que le chloride hydrique tran
par l'influence de l'eau le cyanide hydrique en
niaque et en acide formique, d'après les formu

$$\left.\begin{matrix} 1\text{ éq. cyanide} = C^2\,N^2\,H^2 \\ 3\text{ éq. } H^2O \quad = H^6\,O^3 \\ 1\text{ éq. } H^2\,Cl^2 \quad = H^2\,Cl^2 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^2\,H^2\,O^3 = \text{acide formiqu} \\ N^2\,H^8\,Cl^2 = \text{chlorure amm} \end{matrix}\right.$$

Et comme l'on trouve toujours un sel amm
dans le résidu de la cornue où l'on fait réagir l
ride hydrique, l'eau et le cyanure mercurique,
a conclu qu'il doit aussi se produire de l'acide fo
pendant la préparation du cyanide hydrique. La
tion du sel ammonique a toujours lieu; mais il
pas ainsi de celle de l'acide formique, et la preu
qu'en suivant exactement le procédé de M. Gay-
on peut produire du cyanide hydrique ne ren
pas la plus petite quantité d'acide formique, et
dant trouver un sel ammoniacal dans le rési
reste au fond de la cornue où la décomposit
cyanure a été faite. Si dans cette circonstance il
duit de l'ammoniaque, il faut nécessairement
provienne d'une autre substance que du cyan
drique. Serait-ce de la matière couleur choco
accompagne le cyanogène dans les cyanures?

…LLURE.	BORE.	SILICIUM.	CARBONE.	HYDROGÈNE.
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
—	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
[illegible]	0	0	0	0
x	0	0	0	0
x	0	0	0	0
[illegible]	0	0	[illegible]	[illegible]
[illegible]	—	00	?	0
[illegible]	00	—	?	0
[illegible]	?	?	—	H^4C H^2C
[illegible]	x	x	[illegible]	—

ourra pe

94. *Composés hydrogénés.* Le cyanogène prés
l'état naissant à l'hydrogène se combine avec c
nier pour constituer le cyanide hydrique; c'est
nairement par la décomposition du cyanure me
que, au moyen du chloride hydrique, qu'on l'ob

Il se produit du chlorure mercurique et du *c
hydrique*, d'après la formule :

$$\left.\begin{matrix} Cl^2\,H^2 \\ Cy^2\,Hg \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Cy\,H^2 \\ Cl^2\,Hg \end{matrix}\right.$$

On a annoncé que le chloride hydrique trans
par l'influence de l'eau le cyanide hydrique en a
niaque et en acide formique, d'après les formul

$$\left.\begin{matrix} 1\text{ éq. cyanide} = C^2\,N^2\,H^2 \\ 3\text{ éq. }H^2O \quad = H^6\,O^3 \\ 1\text{ éq. }H^2Cl^2 \quad = H^2\,Cl^2 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^2\,H^2\,O^3 = \text{acide formique.} \\ N^2\,H^8\,Cl^2 = \text{chlorure ammo} \end{matrix}\right.$$

Et comme l'on trouve toujours un sel ammo
dans le résidu de la cornue où l'on fait réagir le
ride hydrique, l'eau et le cyanure mercurique,
a conclu qu'il doit aussi se produire de l'acide for
pendant la préparation du cyanide hydrique. La f
tion du sel ammonique a toujours lieu; mais il n'
pas ainsi de celle de l'acide formique, et la preuve
qu'en suivant exactement le procédé de M. Gay-L
on peut produire du cyanide hydrique ne renfe
pas la plus petite quantité d'acide formique, et c
dant trouver un sel ammoniacal dans le résid
reste au fond de la cornue où la décompositi
cyanure a été faite. Si dans cette circonstance il s
duit de l'ammoniaque, il faut nécessairement c
provienne d'une autre substance que du cyanu
drique. Serait-ce de la matière couleur chocol
accompagne le cyanogène dans les cyanures?

(Page 155.)

CHAPITRE VI.

COMBINAISONS DES MÉTALLOÏDES AVEC LES MÉTAUX.

95. Les métaux, dans la manière dont ils se comportent avec les métalloïdes, présentent entre eux tant de points de ressemblance que nous croyons pouvoir nous écarter de la marche que nous avons suivie, en étudiant les métalloïdes. Au lieu donc d'examiner une à une toutes les combinaisons auxquelles les métaux peuvent donner naissance, nous tâcherons seulement d'embrasser d'un même coup d'œil les combinaisons qui ont de l'analogie dans leurs principales propriétés chimiques, puisque, comme nous l'avons dit, elles sont liées aux conditions mêmes qui président à la formation des composés.

Le cadre que nous nous sommes tracé dans cet ouvrage, s'opposant à ce que nous entrions dans tous les développements qui pourraient faciliter l'étude des combinaisons des métalloïdes avec les métaux, nous croyons devoir y suppléer, en présentant un tableau dans lequel les combinaisons les plus importantes seront placés, de manière, à faire voir qu'un corps appartenant à un certain groupe, peut toujours servir de guide pour arriver à la connaissance des composés que ses analogues peuvent produire, et que, par l'action qu'exerce un métalloïde sur un métal appartenant à un groupe, il sera toujours possible de conclure à celle qu'il exercerait sur tous les métaux qui pourraient appartenir au même groupe. On ne doit pas perdre de

vue non plus que, connaissant la manière dont se co bine un métalloïde avec une série de métaux, on p toujours prévoir comment se comporteront tous les tres métalloïdes qui appartiennent au groupe de dont on a fait l'étude.

En nous laissant guider par des considérations nous développerons en traitant de la classificati corps, nous avons cru pouvoir former quatre sect des métaux.

Première section.

a	Potassium. Sodium. Lithium.	b	Barium. Strontium. Calcium. Magnésium.

Deuxième section.

c	Zirconium. Thorinium. Tantale.	e	Chrôme. Vanadium.	g	Alumi Glucini
d	Titane.	f	Yttrium. Cerium.	h	Urane.

Troisième section.

i	Cobalt. Nickel.	k	Fer. Manganèse.	l	Zinc. Cadmium.

Quatrième section.

m	Étain.	q	Mercure.	u	Platine. Or. Iridium. Rhodium.
n	Tungstène. Molybdène.	r	Plomb. Argent.		
o	Antimoine.	s	Cuivre.		
p	Bismuth.	t	Palladium.	v	Osmium.

Chacune de ces sections renferme des groupes d métaux qui sont rapprochés par les propriétés les pl

essentielles, et qui ne peuvent être séparés sans inconvénient.

Combinaisons des métaux radicaux (+) *avec l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure* El (—).

96. *Composés oxydés.* L'oxygène peut se combiner directement avec le plus grand nombre des métaux, et de ces combinaisons, formées en différentes proportions, résultent des produits très-variés. Les uns ont au plus haut degré le caractère acide; les autres ont une propriété basique bien prononcée. Il en est aussi d'indifférents, c'est-à-dire qui se comportent comme bases ou comme acides, et d'autres enfin qui ne jouent ni l'un ni l'autre de ces rôles.

L'action que l'oxygène exerce sur les métaux peut varier beaucoup. L'état dans lequel se trouve un métal au moment où il est mis en présence de l'oxygène, l'absence ou la présence d'un corps étranger, peuvent apporter de notables changements dans la manière dont se comportera un *même métal* mis en combinaison avec l'oxygène.

Les phénomènes apparents qui se passent au moment de la combinaison varient suivant que le métal que l'on veut oxyder a été fondu ou qu'il est à l'état pulvérulent. Il est des cas où l'union d'un métal avec l'oxygène ne peut s'effectuer qu'à une température très-élevée, comme aussi il en est d'autres où elle peut avoir lieu à la température ordinaire. Dans le premier cas, le métal s'est trouvé seul en contact avec l'oxygène, et dans le second, il y a eu en même temps un corps étranger en présence avec lui et l'oxygène.

La combinaison d'un métal avec l'oxygène pourra se faire en une seule ou en plusieurs proportions, sui-

vant que le métal et l'oxygène se trouveront seuls en présence, ou que, au moment où ils se combineront, il y aura un corps étranger, se comportant comme un *acide* ou comme une *base*, ou bien étant de nature à pouvoir former, en se combinant avec l'oxygène, un composé acide ou basique.

Appuyons de quelques exemples ces différentes propositions.

Le plomb fondu et laminé sert à la couverture des toits, et peut se conserver à l'air sans s'altérer sensiblement pendant un assez grand nombre d'années. Il n'en est pas ainsi quand on prend du plomb qui a été précipité d'une de ses dissolutions salines[1]; car, exposé à l'air, il s'oxyde promptement.

A l'aide d'une température élevée, le cuivre qui a subi la fusion se combine avec l'oxygène et forme un oxyde. Dans cette opération l'union de ces deux corps se fait sans autre phénomène apparent que la formation de la croûte d'oxyde qui recouvre le métal; mais si, au lieu de cuivre fondu, on prend du cuivre provenant de la réduction de l'oxyde cuivrique à une basse température, ou du cuivre précipité d'une dissolution métallique, et qu'on chauffe l'un ou l'autre de ces deux métaux, en y faisant arriver un courant d'oxygène, il y a oxydation. Dès que la combinaison a commencé sur un point, il se développe une quantité de chaleur suffisante pour que la combinaison de l'oxygène avec le cuivre se continue d'elle-même sur toutes les parties. Dans cette opération on remarque un grand développement de chaleur et de lumière.

Le fer battu, étant en présence de l'oxygène sec, peut se conserver indéfiniment au sein de ce gaz sans

[1] Voyez *Action des métaux sur les dissolutions salines.*

s'altérer; tandis que le même métal, mais obtenu par la réduction d'un de ses oxydes à une basse température, se combine si facilement avec l'oxygène qu'il s'enflamme même au contact de l'air à la température ordinaire et y brûle comme de l'amadou.

L'iridium forgé ne se combine que très-difficilement avec l'oxygène; dans un état de division extrême il s'y unit assez facilement.

Pour démontrer l'influence que peut exercer un corps étranger sur la combinaison d'un métal avec l'oxygène, nous nous contenterons de citer l'exemple du cuivre qui peut exister en contact avec l'oxygène sans s'oxyder à la température ordinaire, et qui, dans les mêmes conditions de température, mais en présence d'un acide, s'oxyde promptement et se recouvre d'une croûte d'un sel cuivrique.

Si l'état physique d'un métal peut avoir une influence sur les phénomènes que présentent les métaux au moment où il se combinent avec l'oxygène, il faut reconnaître aussi qu'il n'a jamais pour effet d'empêcher ou de rendre facile la formation des différents composés que le métal est de nature à produire. Il n'en est pas de même lorsqu'un corps étranger se trouve en contact avec un métal, au moment où celui-ci se combine avec l'oxygène; car on sait qu'il est des métaux qui, en s'oxydant, donnent naissance à des oxydes; d'autres à des oxydes et des suroxydes, et d'autres, enfin, à des oxydes, des suroxydes et des acides. Or, nous allons voir que cette propriété des métaux de former un ou plusieurs composés, est le plus souvent subordonnée à la présence de corps étrangers.

Des métaux qui, isolés, se combinent directement avec l'oxygène en plusieurs proportions pour former des bases et même des suroxydes, ne jouissent plus de

cette propriété, si, au moment où ils se combinent, il se trouve en présence un acide stable dans les circonstances de l'opération, ou bien un corps capable, par sa combinaison avec l'oxygène, de donner naissance à un acide. Cet acide ou le corps capable de le devenir tendra à s'unir avec le composé basique; en sorte que l'action de l'oxygène sur l'oxyde métallique cessera d'avoir lieu.

Le plomb mis en contact avec l'oxygène s'oxyde, et quand la température est portée à un degré suffisamment élevé, il est facile d'obtenir deux degrés d'oxydation, le *massicot oxyde plombique* et le *minium suroxyde plombeux*. Le même métal soumis à l'action de l'oxygène en présence d'un acide stable, ne s'oxyde jamais que pour former de l'oxyde plombique. Chauffé en présence des acides borique et silicique, il y a formation de borate plombique ($\dddot{B}\dot{P}b$) et de silicate plombique ($\dddot{S}\dot{P}b$).

Si l'on chauffe au contact de l'air du plomb allié à l'étain, l'oxydation des deux métaux peut avoir lieu; mais comme les deux oxydes qui en résultent peuvent s'unir entre eux, l'oxyde plombique faisant fonction de base, le plomb, dans cette circonstance, ne passe pas à un degré supérieur d'oxydation.

Le baryum, le potassium et le sodium, en contact avec l'oxygène, s'y combinent à l'aide d'une température convenablement élevée. Si l'oxygène est en excès et que le degré de chaleur ne soit point trop élevé, on peut obtenir $Ba\,O^2$, $Na\,O^3$, $K\,O^3$; au contraire, sous l'influence d'un acide même très-faible, l'oxydation de ces métaux n'a lieu que de manière à former les composés $Ba\,O$, $Na\,O$, $K\,O$.

Le potassium en contact avec le soufre s'oxyde en même temps que le soufre; mais celui-ci pouvant for-

mer de l'acide sulfurique, il n'y a que de l'*oxyde potassique* et non point du *suroxyde*, comme cela a lieu quand le potassium est oxydé à l'état libre.

Tout métal isolé qui, dans des circonstances semblables aux précédentes, peut, en se combinant avec l'oxygène, donner naissance à une base puissante, perd en présence d'un acide la propriété de produire plusieurs combinaisons avec l'oxygène.

Certains oxydes n'existent qu'à des conditions de ce genre. Ainsi, jusqu'à présent on n'est jamais parvenu à obtenir l'oxyde ferreux libre; il ne peut exister qu'en combinaison avec des acides, en tant que ceux-ci, par leur composition et par les conditions dans lesquelles ils ont pris naissance, ne sont pas de nature à lui céder de l'oxygène; car si l'oxyde ferreux est mis en liberté, il absorbe l'oxygène avec une telle facilité qu'il passe bientôt à l'état d'oxyde ferrique.

Les métaux qui, par des combinaisons indirectes, peuvent fournir des acides, ne donneront jamais de combinaisons de cette nature, étant soumis à l'action de l'oxygène en présence d'un acide, surtout s'ils sont capables de produire une base puissante, parce que celle-ci s'unissant à l'acide qui se trouve en sa présence, l'oxydation ne pourra continuer d'avoir lieu.

La présence d'une base salifiable peut produire d'autres phénomènes que ceux que nous venons de signaler. Les acides étant toujours les degrés supérieurs d'oxydation des métaux, et les bases les degrés inférieurs, on comprendra que les uns et les autres puissent présenter des phénomènes opposés. En effet, un acide ayant de la tendance à s'unir avec une base, sa présence au moment où un métal se combine avec l'oxygène aura pour résultat de solliciter la formation de cette base, de s'opposer à son oxydation ultérieure, et

de limiter le pouvoir que possédait le métal de s'unir avec l'oxygène. Une base, au contraire, si elle est puissante surtout, tendra à favoriser la formation d'un acide capable de la saturer. Or, les acides ne prenant naissance qu'autant que le métal est à son maximum d'oxydation, il est évident que la tendance qu'a le métal à s'unir avec l'oxygène doit augmenter par celle de la base pour le nouvel acide qui peut se former par le contact de ces corps. C'est ainsi que nous voyons le chrôme, le vanadium et le manganèse, qui, par leur combinaison directe avec l'oxygène, ne peuvent produire que les oxydes chrômiques ($\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Cr}}}$), vanadique ($\ddot{\mathrm{Va}}$), manganique ($\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{M}}}$) et suroxyde manganique ($\ddot{\mathrm{M}}$), acquérir, par l'influence de la présence d'une base puissante, la propriété de former les composés $\overset{\cdots}{\mathrm{Cr}}$, $\overset{\cdots}{\mathrm{Va}}$, $\overset{\cdots}{\mathrm{Mn}}$ et $\overset{\cdots\cdots}{\overline{\mathrm{Mn}}}$. C'est pourquoi le chrôme, le vanadium et le manganèse, combinés avec l'oxygène en présence des oxydes potassique, sodique, lithique, barythique, sodique, strontique et calcique, passent à l'état de chrômates, vanadates et manganates.

Il y a des composés oxydés d'un même métal qui peuvent aussi, par leur présence, modifier l'action qu'exerce l'oxygène sur le radical de l'oxyde. Le fer, par sa combinaison directe avec l'oxygène, peut former de l'oxyde ferrique ou des composés inférieurs. L'oxyde ferrique étant capable de jouer le rôle d'acide, et l'oxyde ferreux celui de base, la combinaison de ces deux oxydes peut s'effectuer si les circonstances sont convenables; mais comme ils sont tous deux insolubles, leur union n'aura lieu qu'autant qu'ils seront portés à une haute température; car autrement l'oxyde ferreux agirait sur l'oxygène et serait transformé en oxyde ferrique. Le fer abandonné à l'air humide

A C (Page 154.)

ELLURE.	BORE.	SILICIUM.	CARBONE.	HYDROGÈNE.
o	o	o	o	o
o	o	o	o	o
o	o	o	o	o
—	o	o	o	o
o	o	o	o	o
o	o	o	o	o
o	o	o	o	o
o	o	o	o	o
[illegible]	o	o	o	o
x	o	o	o	o
x	o	o	o	o
[illegible]	o	o	$C^2N^2 = Cy^2$	$H^2N^2 O$, $H^4N^2 O$, H^6N^2, $H^8N^2 O$
[illegible]	—	oo	?	o
[illegible]	oo	—	?	o
[illegible]	?	?	—	H^4C H^2C
[illegible]	x	x	H^4C. H^2C	—

ırra pe

Action de l'oxygène sur les métaux.

97. *Métal et oxygène libres.* L'oxygène se combine directement avec presque tous les métaux. Il faut en excepter *r*, *s*, *t*, *u* de la dernière section, de même que le mercure, l'osmium et l'argent dans de certaines circonstances. Ces trois derniers métaux présentent des particularités remarquables. L'osmium et le mercure s'unissent avec l'oxygène à un certain degré de chaleur; mais si celle-ci s'élève jusqu'au rouge sombre, les corps qui s'étaient d'abord combinés à une température inférieure sont de nouveau mis en liberté. D'après M. Gay-Lussac l'argent, au contraire, s'oxyde à la température rouge, et le composé formé sous l'influence de la chaleur se décompose par le refroidissement.

Au rouge vif l'oxygène s'unit en deux proportions avec le potassium et le sodium, et forme les oxydes potassique et sodique $\dot{K}$ et $\dot{Na}$, ou les suroxydes potassique et sodique $\dddot{Na}$ et $\dddot{K}$. Au rouge obscur, l'oxygène peut former deux composés avec le baryum, l'oxyde barytique et le suroxyde barytique. Quant aux autres métaux de la première section, ils ne forment directement avec l'oxygène qu'une seule combinaison, dont la formule est RO; mais tous, excepté le magnésium, jouissent de la propriété de s'unir avec l'oxygène naissant pour constituer des *suroxydes*.

Les métaux de la seconde section peuvent, par leurs combinaisons directes, donner naissance à plusieurs composés. Ainsi, le plus grand nombre forment les oxydes R^2O^3; quelques autres, les oxydes RO, et enfin un très-petit nombre le composé RO^2. On aura donc avec le zirconium, $\dot{Zr}$; avec le thorinium, $\ddot{Th}$; l'ytrium,

Yt; le cerium, Ce; avec l'aluminium et le glucinium, les oxydes Äl, Gl; avec l'urane, le composé Ür.

Les métaux de la troisième section s'unissent directement avec l'oxygène, et forment, selon les degrés de température, les oxydes RO ou $R^2 O^3$. Il n'y a d'exception que pour le manganèse, qui, indépendamment de RO et $R^2 O^3$, peut encore former le composé $R^3 O^4$ et RO^2.

Les métaux de la quatrième section produisent les oxydes RO et $R^2 O^3$, excepté le tungstène et le molybdène; ces derniers, pouvant passer à leurs degrés supérieurs d'oxydation par l'action directe de l'oxygène, forment les composés $R O^3$.

Métaux et oxygène en présence d'un acide puissant.

98. Les métaux qui, isolés, peuvent s'unir en plusieurs proportions avec l'oxygène, perdent cette propriété sous l'influence d'un acide puissant. Ainsi, les métaux de la première section, qui directement ou indirectement produisent des oxydes et des suroxydes, ne peuvent former, sous l'influence d'un acide, que les composés R O.

On peut établir, en règle générale, que toutes les fois qu'un métal s'oxyde en présence d'un acide puissant, et que la combinaison de cet acide peut avoir lieu avec le composé oxydé du métal, le degré d'oxydation est toujours déterminé par la puissance de la base qui peut se former. Ainsi, par exemple, le cuivre, en se combinant avec l'oxygène, forme deux bases salifiables, l'oxyde cuivreux et l'oxyde cuivrique; ce dernier faisant fonction de base plus puissante, le cuivre, en présence d'un acide et de l'oxygène en excès, passera toujours à l'état d'oxyde cuivrique.

Les métaux qui passent à un degré supérieur d'oxydation, même sous l'influence d'un acide, ne se comportent ainsi qu'en raison de la tendance dont jouit l'oxyde inférieur de s'unir avec l'oxygène. Conséquemment, sous l'influence seule des acides, on ne peut obtenir les degrés inférieurs d'oxydation de l'aluminium et du glucinium. Ce n'est que dans des circonstances particulières, dans la préparation de l'outre-mer par exemple, que l'oxyde aluminique est ramené à un moindre degré d'oxydation, et qu'il peut passer à l'état d'oxyde bleu (*oxyde alumineux*), qui, de même que l'oxyde ferreux, ne peut exister qu'en combinaison.

Métaux et oxygène en présence des bases.

99. Le chrôme, le manganèse, le vanadium, l'antimoine, le bismuth, l'iridium et le rhodium, qui, libres comme en présence d'un acide, ne jouissent de la propriété de se combiner avec l'oxygène qu'en formant des composés oxydés, dont la composition = RO ou $R^2 O^3$, peuvent, étant en contact avec des bases puissantes et l'oxygène, former des composés plus élevés.

C'est par une cause de ce genre qu'on parvient à produire tous les composés qui sont indiqués dans le tableau *E*, au moyen duquel il sera facile de distinguer, 1° les composés qui prennent naissance directement de ceux qui ne se forment qu'indirectement; 2° ceux de ces composés qui font fonction d'acide ou de base de ceux qui ne jouissent ni de l'un ni de l'autre de ces pouvoirs; 3° ceux enfin qui sont de nature à exister libres de ceux qui ne peuvent exister qu'en combinaison.

En examinant les règles d'oxydation des métaux[1],

[1] Voyez *Règles d'oxydation des métaux.*

on se convaincra que les agents qui servent le plus ordinairement à l'oxydation des métaux, sont, ou des oxacides formés indirectement, qui peuvent, d'une part, fournir l'oxygène nécessaire pour l'oxydation du métal, et de l'autre, limiter son degré d'oxydation, ou bien enfin des sels formés par des bases puissantes et des acides, ces derniers pouvant devenir des agents oxydants par l'oxygène qu'ils sont dans le cas de céder au métal, eu égard aux circonstances où le sel et le métal se trouvent en présence[1].

100. *Composés sulfurés.* Tous les métaux qui s'unissent avec l'oxygène peuvent, dans des circonstances comparables, s'unir aussi avec le soufre. Le zinc fait exception à cette règle : ce métal s'unit à l'oxygène avec une très-grande facilité, tandis que, chauffé en présence du soufre, il ne se sulfure qu'autant qu'on fait passer simultanément de la vapeur de soufre et de la vapeur de zinc au travers d'un tube en porcelaine porté au rouge. Le mercure qui s'oxyde lentement, au contraire, se sulfure avec une grande facilité.

Les métaux qui, unis avec l'oxygène, donnent naissance à des suroxydes, produisent également avec le soufre des sur-sulfures, mais en des proportions plus variées que celles que les métaux peuvent former avec l'oxygène. Cela tient apparemment au rapprochement qui existe entre les propriétés physiques du soufre et celle des poli-sulfures. Ceux des métaux qui forment avec l'oxygène des acides, produisent avec le soufre, par une sulfuration indirecte, des sulfides. Un sulfobase augmente le pouvoir d'un métal pour le soufre, et un sulfide le diminue lorsque le métal est de nature à former un sulfo-base. Le tableau *E* permettra de sai-

[1] Voyez *Action des métaux sur les composés binaires du premier et du second ordre.*

saisir facilement tous les points de ressemblance qui existent entre les composés oxydés et les composés sulfurés.

101. *Composés séléniés et tellurés.* La manière dont se comportent le sélénium et le tellure avec les métaux ressemble beaucoup à la manière dont le soufre se comporte avec les mêmes corps; en sorte que l'une peut, jusqu'à un certain point, servir à faire concevoir l'autre. Le rôle (—) de ces deux corps, celui du tellure surtout, étant incomparablement moins grand que celui du soufre, les composés du sélénium et du tellure ne jouissent point de la même stabilité que les composés sulfurés; c'est ce que nous aurons occasion de faire mieux remarquer quand nous étudierons l'action des différents corps sur les composés séléniés et tellurés. Contentons-nous maintenant de dire qu'on ne connaît encore qu'un petit nombre de composés du tellure, et que le sélénium forme, en s'unissant avec quelques métaux, des séléniures et des sélénides métalliques qui sont susceptibles de produire entre eux de nouvelles combinaisons d'un ordre plus élevé.

Combinaisons des corps halogènes avec les métaux.

102. Les corps halogènes se combinent directement avec presque tous les métaux, et présentent les mêmes exceptions que celles que nous avons signalées pour les combinaisons de l'oxygène et des corps amphydes avec les métaux. Par conséquent, les métaux qui se combinent difficilement avec l'oxygène, sont aussi ceux qui ne s'unissent au chlore, au brôme et à l'iode que dans de certaines circonstances. Il est bon de dire cependant que la combinaison de ces derniers corps avec les métaux est plus facile à réaliser que lorsqu'il s'agit de celles de l'oxygène et du soufre. Il est quelques com-

binaisons des métaux qui ne se font qu'indirectement avec l'oxygène, et qui cependant s'obtiennent directement avec le chlore. Ainsi voit-on, par exemple, l'acide antimonique figurer dans les composés oxydés formés indirectement, et son analogue, le chloride antimonique, se trouver au nombre des composés directs.

Les corps halogènes, en se combinant avec les métaux, ne produisent pas un aussi grand nombre de composés que les corps amphydes, ce qu'il faut sans doute attribuer à ce que le pouvoir acide et basique est plus grand dans les oxydes que dans les chlorures. C'est sans doute pour cette raison qu'il n'existe aucun composé qui, par sa composition et ses propriétés, soit analogue aux combinaisons connues sous le nom de *suroxydes*.

Il y a quelques années que l'on a reconnu et admis l'existence des chlorides manganique, chrômique, tungstique et molybdique, correspondants aux oxacides formés par les mêmes radicaux; mais leur composition ayant été établie d'après des évaluations indirectes, on est tombé dans de graves erreurs, car on a considéré ces composés comme uniquement formés de chlore et de métal, tandis qu'ils renferment en outre une assez forte proportion d'oxygène. Dans ces derniers temps M. Rose a fait de ces composés une étude spéciale, et il leur a trouvé la même composition élémentaire que celle que nous leur avions reconnue depuis long-temps[1]. Nous différons cependant totalement de cet habile chimiste dans la manière de représenter leur composition moléculaire. Voici celle qu'il leur a assignée :

$2\overset{...}{Cr} + Cl^6Cr$ = bi-chrômate de chloride chrômiq. = $Cr^3\ O^6\,Cl^6$
$2\overset{...}{W} + Cl^6\,W$ = bi-tungstate de chloride tungstiq. = $W^3\ O^6\,Cl^6$
$2\overset{...}{Mo} + Cl^6\,Mo$ = bi-molybdate de chloride molybd. = $Mo^3\,O^6\,Cl^6$

[1] Voyez *Annales de physique et de chimie*, t. LX, p. 141 et 145.

Ces formules, dites *rationnelles*, ne sont basées que sur l'existence des composés ($Cl^6 R$) que l'on ne connaît point encore; elles conduisent à des suppositions spécieuses, qui font tout d'abord reconnaître à un corps qui n'a point été isolé, le chloride $Cl^6 R$, le pouvoir de s'unir avec le composé acide RO^3, pour créer des composés salins dont il serait peut-être bien difficile de trouver les analogues. D'après ces considérations, nous ne pouvons partager l'opinion de M. Rose au sujet du nouvel ordre de composés dont il a cherché à prouver l'existence, et d'autant moins, que leur capacité de saturation et la propriété dont ils jouissent, de se transformer en *amides* par l'action de l'ammoniaque[1], suffirait déjà pour faire rejeter cette composition moléculaire.

D'accord avec M. Rose sur la composition élémentaire de ces composés représentés par la formule $Cl^6 Cr^3 O^6$, nous ne le sommes plus dans la manière d'interpréter l'arrangement moléculaire de leurs éléments; car, d'après nous, $W O^2$, $Cr O^2$, $Mo O^2$, étant des radicaux capables de s'unir indirectement avec 1 vol. d'oxygène pour former les acides chrômique, tungstique et molybdique, nous reconnaissons que, si ce volume d'oxygène vient à disparaître, il ne pourra être remplacé que par son équivalent, c'est-à-dire par 2 vol. de chlore, et qu'on devra obtenir le composé $RO^2 + Cl^2$. Or, si l'on divise par 3 les nombres de la formule assignée par M. Rose à ces composés, on trouvera précisément :

$$\frac{Cr^3 O^6 Cl^6}{3} = Cr O^2 + Cl^2$$

$$\frac{Wo^3 O^6 Cl^6}{3} = W O^2 + Clu^2$$

[1] Voyez *Action de l'ammoniaque sur ses composés.*

$$\frac{Mo^3\,O^6\,Cl^6}{3} = Mo\,O^2 + Cl^2$$

Les composés $(R\,O^2) + Cl^2$ étant les corps isomorphes des oxacides $R\,O^2 + O$, pourront même, il nous semble, remplacer ces derniers dans beaucoup de circonstances. En nous occupant des sels, ils nous mettront aussi à même de faire voir qu'un composé A, doué de la propriété de s'unir avec $R\,O^3$, c'est-à-dire avec l'un de ces oxacides, pourra s'unir de la même manière au composé $Cr\,O^2 + Cl^2$, lorsque ce dernier sera placé dans des circonstances assez favorables pour qu'il puisse remplacer $R\,O^3$.

103. *Composés phosphorés et arséniés*. Le phosphore et l'arsenic s'unissent directement avec la plupart des métaux; mais les combinaisons qu'ils forment avec eux ne sont stables que dans de certaines limites de température qui ne sont pas encore bien établies, puisque l'étude de ces composés est pour ainsi dire encore à faire.

104. *Composés du nitrogène avec les métaux.* Le nitrogène ne paraît pas avoir d'action directe sur les métaux. On prétend cependant qu'en faisant passer de l'ammoniaque sur du cuivre ou du fer, ces métaux s'assimilent une certaine quantité de nitrogène.

105. *Composés du bore et du silicium.* Par l'union du bore et du silicium avec les métaux on n'obtient qu'un petit nombre de combinaisons. Le silicium peut se combiner avec le fer, le potassium, l'argent et le platine; mais le bore se combine seulement avec le fer et le platine.

106. *Composés du carbone.* On ne connaît de composés du carbone avec les métaux que ceux qu'il est susceptible de former avec le fer. Plusieurs métaux

renferment à la vérité une certaine quantité de carbone; mais on ne sait pas positivement si la présence de ce corps n'est point due à un peu de carbure de fer qui pourrait se trouver allié aux métaux.

Les combinaisons du carbone avec le fer sont nombreuses, car les fontes et l'acier sont autant de composés qui renferment du carbone dans des proportions et dans des états différents, ce qu'il est important d'établir. En effet, par l'analyse des fontes, on est dans le cas d'isoler du carbone qui se présente à nous avec des propriétés physiques bien opposées; tantôt il possède une densité et une dureté qui le rapproche du diamant et le rendent moins combustible, et tantôt au contraire sa densité est beaucoup plus faible; il est alors pulvérulent, doux au toucher et brûle très-facilement. Il diffère donc en cela du graphite que l'on sépare de certaines fontes.

107. *Composés de l'hydrogène avec les métaux.* Les métaux ne se combinent point avec l'hydrogène. On a admis cependant l'existence de l'hydrogène potassié; mais il nous semble que ce gaz spontanément inflammable est plutôt de l'hydrogène chargé de vapeur de potassium, que le résultat de la combinaison de l'hydrogène avec ce métal. De nouvelles expériences décideront peut-être un jour cette question.

Combinaisons des métaux entre eux.

108. Les combinaisons des métaux entre eux ne pouvant généralement avoir lieu que dans des circonstances où il est presque toujours impossible de séparer les composés définis qui se forment, on a fait de ces combinaisons une classe particulière de composés, connus sous les noms d'*alliages* et d'*amalgames*. Il ne faut pas

croire, en raison de ces dénominations, que les métaux se comportent entre eux autrement que les autres corps que nous avons déjà passés en revue; car plus on approfondit l'étude des combinaisons des métaux, et plus aussi on remarque l'analogie qui existe entre elles et celles des autres corps. On n'a guère étudié ce genre de composés que pour en faire l'application dans les arts, et la science ne possède que très-peu de données sur la manière dont se comportent les métaux. S'il en est ainsi, nous croyons qu'on doit l'attribuer en partie à ce qu'on n'a pas assez tenu compte de l'inégalité de tendance que les métaux ont les uns pour les autres, et à ce qu'on a admis que les métaux qui sont capables de s'unir entre eux le pouvaient en toutes proportions. Partant de cette supposition, on n'a point cherché à connaître le rôle qu'ils jouent les uns par rapport aux autres, ni les conditions dans lesquelles de véritables déplacements peuvent avoir lieu.

Il conviendrait qu'on se livrât à l'étude des métaux tant sous le rapport des vues nouvelles qui pourraient naître d'expériences bien dirigées, que sous celui des combinaisons que l'on serait dans le cas de découvrir et d'appliquer aux arts.

Tous les métaux dont le point de fusion n'est pas très-élevé s'unissent facilement. Ceux qui ne fondent qu'à une très-haute température se combinent entre eux avec plus de difficulté; mais ils peuvent se combiner aisément avec les métaux fusibles.

La facilité que les métaux ont à s'unir entre eux permet d'espérer qu'on parviendra un jour à les combiner presque tous.

CHAPITRE VII.

COMBINAISONS DES COMPOSÉS BINAIRES.

109. Après avoir passé en revue les composés qui peuvent se former par l'union des métalloïdes, des métalloïdes avec les métaux, et enfin de ces derniers entre eux, nous devons étudier les nouveaux composés binaires qui peuvent résulter de leur union, et établir les conditions dans lesquelles ils prennent naissance.

Ayant eu soin d'indiquer les composés qui possèdent la propriété de former de nouvelles combinaisons, nous n'aurons point à nous occuper en ce moment de ceux qui ne jouissent pas de ce pouvoir. Nous ne parlerons pas non plus des corps qui, par leur contact, peuvent, en s'altérant, produire des composés salins.

110. *Combinaisons des composés oxydés entre eux.* Les composés oxydés mis en présence, sous l'influence d'une température élevée, s'ils sont stables et sous l'influence de l'eau, s'ils n'existent qu'à de certaines conditions[1], forment tous des combinaisons directes, qui ont lieu d'après certaines règles. La combinaison peut se faire :

1° Entre un composé riche en oxygène (un acide) et un composé renfermant moins d'oxygène (un oxyde ou une base) ;

2° Entre un oxyde riche en oxygène et un oxyde qui en contient moins, le premier pouvant jouer le rôle d'acide ou celui de base ;

[1] Voyez *Action de la chaleur sur les composés oxydés du premier ordre.*

3° Entre deux oxydes présentant la même composition, parce que l'un d'eux fera fonction de base plus puissante. Dans l'un et l'autre de ces cas, les combinaisons se feront toujours en rapport défini. Dans la combinaison la plus simple, il se produit un composé AB, résultant de l'union de 1 éq. d'acide A avec 1 éq. de base B. Mais suivant les circonstances, ce composé pourra à son tour se comporter comme une nouvelle base ou comme un nouvel acide, capable de s'unir avec un nouvel éq. de A ou de B, pour constituer un nouveau corps distinct du premier.

Les composés qui prennent ainsi naissance sont des sels ou composés binaires du second ordre. Dans ces combinaisons, les propriétés acides ou alcalines disparaissent en totalité ou en partie, et les composés sont doués d'une saveur et de propriétés qui leur sont propres. Mais, dans tous les cas, ils reçoivent le nom de *sels neutres*, lorsqu'ils sont formés de 1 éq. de base et 1 éq. d'acide; et de *sels saturés*, lorsqu'ils n'ont point d'action sur le papier coloré. On a donc des *sels neutres acides*, des *sels neutres alcalins* et des *sels neutres saturés*.

Combinaisons que forment les acides sulfurique, sélénique et tellurique avec les composés oxydés des métalloïdes et des métaux.

111. Parmi ces combinaisons, les mieux étudiées sont celles qui résultent de l'union de l'acide sulfurique. Viennent ensuite les composés de l'acide sélénique, qui ont été encore mieux examinés que les tellurates, dont l'étude n'est en quelque sorte qu'ébauchée.

Un des composés oxydés des métalloïdes appartenant au nitrogène a été mis en combinaison avec l'acide

sulfurique; mais on n'a que des notions bien vagues sur la nature de la constitution moléculaire du composé et même sur la composition élémentaire. On sait cependant qu'en brûlant du soufre dans des chambres de plomb, le gaz sulfureux qui se trouve en présence de la vapeur nitreuse réagit sur elle, et que l'un et l'autre disparaissent pour former un composé salin, dans lequel on a trouvé, par l'analyse :

5 éq. acide sulfurique.
5 éq. eau . . . . } d'après M. W. Henry.
1 éq. acide nitreux . . .

5 éq. acide sulfurique.
4 éq. eau . . . . } d'après M. Gaulthier de Claubry.
2 éq. acide nitreux . . .

On s'est cru d'autant plus en droit d'admettre dans ce composé l'existence des acides sulfuriques et nitreux, qu'on est parvenu à le former, en mettant en contact de l'acide sulfurique, de l'eau et les éléments de l'acide nitreux, c'est-à-dire $N^2 O^2 + O$ l'oxygène.

La composition de ce corps ne nous paraît pas très-exacte : aussi nous proposons-nous de le soumettre à un nouvel examen.

L'acide sulfurique s'unit avec l'eau, pour former, en se combinant avec elle, une série de combinaisons définies. La plus stable est celle qui résulte de 1 éq. d'acide, $\dddot{S}$ + 1 éq. d'eau $H^2 O$. C'est dans ce composé que sont toujours ramenées les combinaisons qui peuvent se former dans d'autres circonstances. Sous l'influence d'une basse température, l'acide sulfurique, étendu d'une certaine quantité d'eau, abandonne des cristaux réguliers, formés de $\dddot{S} + 2 H^2 O$, qui, chauffés, perdent 1 éq. d'eau et passent de nouveau au composé

SH^2O. Dans ces combinaisons, l'acide sulfurique conserve une grande partie de ses propriétés acides; en sorte qu'une base, quelque faible qu'elle soit, peut toujours chasser l'eau qui est combinée avec l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique se combine avec le plus grand nombre des composés oxydés métalliques dans le rapport suivant :

1 éq. ac. sulfuriq. $\dddot{S}$ s'unit avec 1 éq. oxyde RO ou R^2O
3 éq. — $3\dddot{S}$ — 1 éq. — R^2O^3

Ces combinaisons constituent les sulfates neutres, en tant qu'on veut rappeler par ce mot qu'ils sont formés de 1 éq. d'acide et de 1 éq. de base, ou mieux que l'oxygène de l'oxyde est à celui de l'acide :: 1 : 3.

Ces sulfates présentent des caractères différents. Les uns sont saturés, c'est-à-dire que en eux les propriétés de l'oxyde et celles de l'acide se neutralisent mutuellement; et les autres conservent une réaction acide, qui nest pas toujours la même pour tous les composés oxydés unis avec l'acide sulfurique.

Les oxydes qui forment avec l'acide sulfurique des composés saturés, sont tous les composés RO, de la première section, c'est-à-dire les oxydes potassique $\dot{K}$, sodique $\dot{N}a$, lithique $\dot{L}i$, barytique $\dot{B}a$, strontique $\dot{S}r$, calcique $\dot{C}a$ et magnésique $\dot{M}g$. A ceux-ci l'on peut encore ajouter les oxydes plombique $\dot{P}b$, argentique $\dot{A}g$, mercurique $\dot{H}g$ et mercureux $\dot{\bar{H}}g$, de la quatrième section.

Les oxydes qui, en se combinant avec l'acide sulfurique, forment des sulfates très-voisins du point de saturation, sont les oxydes ferreux $\dot{F}e$, manganeux $\dot{M}n$, niccolique $\dot{N}i$, cobaltique $\dot{C}o$, zincique $\dot{Z}n$, cadmique

$\dot{C}d$, uraneux $\dot{U}r$, cuivrique $\dot{C}u$, céreux $\dot{C}e$, et que $\dot{Y}t$.

Les oxydes qui forment des sulfates doués d'u voir acide, sont tous les oxydes de la seconde se les oxydes R^2O^3 de la troisième, et enfin tous c la quatrième section, excepté les quatre oxyd nous avons signalés plus haut comme étant ca de former des composés saturés.

L'état de saturation des sulfates est en relatio la propriété dont ils jouissent de concourir à la f tion de nouvelles combinaisons d'un ordre plus ce qui nous permet de diviser les sulfates en sections.

1re. Sulfates se comportant comme bases forte
2e. — — bases très-f
3e. — — acides faibl
4e. — — acides puis

Première section.

Sulfates potassique. . . . . $\dddot{S}\,\dot{K}$
— sodique. . . . . . . $\dddot{S}\,\dot{N}a$
— lithique. . . . . . . $\dddot{S}\,\dot{L}i$
— ammonique. . . . $\dddot{S}\,\dot{A}m$

Deuxième section.

Sulfates barytique. . . . . $\dddot{S}\,\dot{B}a$
— strontique. . . . . $\dddot{S}\,\dot{S}r$
— calcique. . . . . . . $\dddot{S}\,\dot{C}a$
— plombique . . . . $\dddot{S}\,\dot{P}b$
— argentique . . . . $\dddot{S}\,\dot{A}g$
— mercurique. . . . $\dddot{S}\,\dot{H}g$
— bismuthique. . . $\dddot{S}\,\dot{B}i$

Troisième section.

Sulfates magnésique. . . . $\dddot{S}\dot{Mg}$
— zincique . . . . . . $\dddot{S}\dot{Zn}$
— cobaltique. . . . . $\dddot{S}\dot{Co}$
— niccolique. . . . . $\dddot{S}\dot{Ni}$
— uraneux . . . . . . $\dddot{S}\dot{Ur}$
— cuivrique . . . . . $\dddot{S}\dot{Cu}$
— yttrique. . . . . . . $\dddot{S}\dot{Yt}$
— palladique. . . . . $\dddot{S}\dot{Pl}$
— céreux. . . . . $\dddot{S}\dot{Ce}$

Quatrième section.

Sulfates hydrique. . . . . . $\dddot{S} + 2H^2O$
— aluminique. . . . $3\dddot{S} + \dddot{\overline{Al}} + Aq$
— glucinique. . . . . $3\dddot{S} + \dddot{\overline{Gl}} + Aq$
— uranique. . . . . . $3\dddot{S} + \dddot{\overline{Ur}} + Aq$
— ferrique. . . . . . . $3\dddot{S} + \dddot{\overline{Fe}} + Aq$
— chrômique . . . . $3\dddot{S} + \dddot{\overline{Cr}} + Aq$
— cérique . . . . $3\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}} + Aq$
— thorique. . . . . . $3\dddot{S} + \dddot{Th} + Aq$
— aurique. . . . . . . $3\dddot{S} + \dddot{Au} + Aq$
— iridique. . . . . . . $3\dddot{S} + \dddot{Ir} + Aq$
— rhodique. . . . . . $3\dddot{S} + \dddot{\overline{R}} + Aq$
— platinique. . . . . $3\dddot{S} + \dddot{Pt} + Aq$

Les sulfates étant ainsi classés, il est facile de voir quels sont ceux qui peuvent concourir à de nouvelles combinaisons, car ceux qui sont doués d'une énergie (–) doivent pouvoir s'unir avec ceux qui possèdent une énergie (+). C'est pourquoi les sulfates de la première section fortement (+) se combinent facilement

avec tous les sulfates de la quatrième section fortement (—). On trouve en effet une foule de combinaisons de ce genre qui s'obtiennent avec la plus grande facilité; telles sont celles des. . . . .

sulfates potassique	avec les	sulfates hydrique,
— ammonique. . .		— aluminique,
— sodique		— glucinique.

Les mêmes sulfates s'unissent moins facilement avec les sulfates de la troisième section, quoiqu'on obtienne avec tous des combinaisons bien définies.

Les sulfates de la seconde section, bases faibles, ne se combinent que très-difficilement et ne peuvent s'unir tout au plus qu'avec les sulfates fortement acides.

EXEMPLE.

Les sulfates argentique. .	s'uniront tous avec le sulfate hydrique.
— barytique . .	
— mercurique.	

Mais les composés qui en résultent sont détruits par l'eau, qui, base plus forte, s'empare de l'acide et met en liberté le sulfate qui joue le même rôle qu'elle.

Il en est des sulfates entre eux comme des oxydes, lesquels, lorsqu'ils sont bases faibles, peuvent jouer le rôle d'acides faibles (oxyde aluminique, glucinique).

Le sulfate calcique, base faible par rapport aux sulfates acides, se comporte comme acide faible, en présence des sulfates basiques. Le sulfate calcique pourra donc se combiner avec des composés basiques. On obtient, en effet, une combinaison de ce genre, formée de 1 éq. sulfate calcique + de 1 éq. sulfate sodique ($\ddot{S}\,Na + \ddot{S}\,Ca$).

Les sulfates basiques se combinent avec l'acide sulfurique et constituent les bi-sulfates. Les sulfates acides, surtout ceux qui sont faiblement acides, peuvent s'u-

nir avec une base pour constituer un sulfate basique. Le sulfate cuivrique s'unit avec 1 éq. de base, pour former un sulfate bi-basique. Le sulfate mercurique, base faible, se comporte aussi comme acide faible et s'unit avec 1 éq. d'oxyde mercurique, pour constituer le sulfate bi-basique.

Quand nous nous occuperons des altérations que peuvent subir les sulfates, nous aurons occasion de faire remarquer que le pouvoir (—) ou (+) de ces sels est en relation avec leurs principales propriétés.

Nous avons établi (96) qu'il y a des oxydes qui n'existent que dans des circonstances particulières. Il est des sels qui sont dans le même cas, et c'est ainsi que plusieurs sulfates ne peuvent exister qu'en présence d'une certaine quantité d'eau[1].

112. *Combinaisons de l'acide sélénique.* L'acide sélénique n'a point encore été combiné avec les composés oxydés du nitrogène; mais il se combine avec l'eau, et forme alors les composés salins correspondants aux combinaisons que produit l'acide sulfurique.

L'acide sélénique s'unit avec tous les oxydes métalliques qui jouissent de la propriété de former des sulfates avec l'acide sulfurique.

1 éq. d'acide sélénique $\dot{S}e$	s'unit avec	1 éq.	de base	R O
1 éq.	—	—	1 éq.	—	$R^2 O$
3 éq.	—	—	1 éq.	—	$R^2 O^3$

et ainsi se forment les séléniates neutres, qui sont saturés ou qui ont une réaction acide. De même que les sulfates, ils jouissent de la propriété de produire des composés d'un ordre plus élevé.

Les sélénites n'ont été que peu étudiés, en raison de la rareté du sélénium.

[1] Voyez *Action de l'eau sur les sels.*

113. *Combinaisons de l'acide tellurique.* Nous devons à M. Berzélius les connaissances que nous possédons sur ces sels.

La combinaison de l'acide tellurique avec les bases se fait dans le rapport de :

1 éq. acide tellurique	$\ddot{T}e$	avec	1 éq. R O
1 éq.	—	—	1 éq. $R^2 O$
3 éq.	—	—	1 éq. $R^2 O^3$

Les tellurates neutres peuvent être saturés ou posséder des propriétés acides.

114. *Combinaisons de l'acide sulfureux.* L'acide sulfureux s'unit avec l'eau, pour constituer un composé salin défini, qui s'obtient facilement quand on met l'acide sulfureux liquide en contact avec l'eau. A part cette première combinaison, l'acide sulfureux ne se combine point avec les composés oxydés des métalloïdes, à moins qu'on ne prouve que l'acide sulfureux fait partie du composé cristallin, dont nous avons dit un mot au § 110.

Sous l'influence de l'eau, l'acide sulfureux se combine directement avec tous les oxydes métalliques, $RO + R^2O$, et aussi avec les oxydes $R^2 O^3$, si ceux-ci ne sont point de nature à être ramenés à un moindre degré d'oxydation par l'acide[1]; car dans cette circonstance l'acide sulfureux et l'oxyde $R^2 O^3$ disparaissent l'un et l'autre, pour former deux nouveaux composés qui se dissocient ou restent unis en formant un sel.

Les combinaisons de l'acide sulfureux se font dans le rapport suivant :

1 éq. acide sulfureux	$\ddot{S}$	avec	1 éq. R O
1 éq.	—	—	1 éq. $R^2 O$
3 éq.	—	$3\ddot{S}$ +	1 éq. $R^2 O^3$

[1] Voyez *Action de l'acide sulfureux sur les composés oxydés, lorsqu'il les altère.*

Il y a des sulfites neutres qui sont alcalins, et qui par conséquent jouent le rôle de bases puissantes; ce sont les sulfites potassique, sodique, lithique, calcique, strontique. Tous les autres sont saturés et se comportent comme des bases très-faibles. Les propriétés (+) que possèdent les sulfites font voir qu'ils ne peuvent jouir que d'une faible tendance à s'unir entre eux, et que les combinaisons les plus faciles doivent être celles qui résultent de l'union de :

1 éq. sulfite hydrique + 1 éq. sulfite potassique,
— + 1 éq. sulfite barytique,
— + 1 éq. sulfite calcique,
— + 1 éq. sulfite cuivrique,
— + 1 éq. sulfite plombique.

Ces sels sont désignés par le nom générique de *bisulfites*.

115. *Combinaisons des acides sélénieux et tellureux.* Les combinaisons de ces deux acides sont en petit nombre et si peu étudiées, que nous nous bornerons à indiquer ici le rapport dans lequel elles ont lieu.

C'est surtout avec les oxydes R O que ces combinaisons s'effectuent.

1 éq. d'ac. sélénieux + 1 éq. ox. RO = sélénites neutres.
1 éq. d'ac. tellureux + 1 éq. ox. RO = tellurites neutres.

Les sélénites et les tellurites neutres, formés par les oxydes de la première section, ont tous une réaction alcaline. Quant aux autres, ils sont saturés et peuvent en conséquence jouer le rôle de bases très-faibles.

116. *Combinaisons de l'acide hypo-sulfurique.* L'acide hypo-sulfurique ne s'unit avec les bases que sous l'influence de l'eau, parce que cet acide ayant pris naissance par voie indirecte et ne pouvant exister qu'en combinaison avec l'eau, la décomposition en aurait toujours lieu

par la chaleur qu'on serait dans le cas de produire pour le combiner avec une base anhydre, ou par celle qui se développerait au contact de cet acide et d'une base capable de s'y combiner directement.

L'acide hypo-sulfurique s'unit avec les oxydes dans le rapport suivant :

1 éq. ac. hypo-sulfurique $\overset{\cdots}{S}$	+	1 éq. R O	= hypo-sulfate.
1 éq. — —		1 éq. R^2O	= —
3 éq. — —		1 éq. R^2O^3	= —

Les hypo-sulfates neutres saturés sont ceux formés par les oxydes ammonique, potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique, magnésique, argentique, plombique et mercurique. Quant aux hypo-sulfates avec réaction acide, ils n'ont été que peu étudiés. Du reste, ces sels paraissent n'avoir qu'une faible tendance à s'unir entre eux.

Les conditions de combinaison de l'acide hypo-sulfureux ne peuvent point être examinées ici, puisque cet acide n'a pas encore été isolé.

Combinaisons des composés oxydés des corps halogènes avec les autres composés oxydés.

117. Les oxacides formés par les corps halogènes ne peuvent entrer en combinaison qu'avec l'eau, parmi les oxydes des métalloïdes, car les autres composés oxydés métalloïdiques sont altérés par ces acides, ou ne forment point avec eux de combinaison. L'union de ces acides peut avoir lieu avec presque tous les oxydes métalliques. On ne doit en excepter que les oxydes qui n'existent que sous de certaines influences[1], ou qui, par la propriété dont ils jouissent de se combiner directement

[1] Voyez tableau *E* (96).

l'oxygène, peuvent l'enlever aux acides qui, ayant naissance indirectement, sont de nature à leur en [1].

combinaison de ces différents acides se fait avec ases, dans les rapports suivants :

ac. hyper-chlorique Cl^2O^7	s'unissent avec	1 éq. R^2O
ac. hyper-iodique I^2O^7		1 éq. RO

oduisent des hyper-chlorates et des hyper-iodates.

rôle que jouent ces combinaisons n'est point enconnu : aussi ne peut-on rien dire relativement à nière dont ces composés se comportent les uns apport aux autres.

d'acide chlorique. . . .	s'unissent avec	1 éq. R^2O
d'acide brômique . . .		1 éq. RO
d'acide iodique		

de l'un ou de l'autre de ces acides s'unissent avec R^2O^3, et constituent des chlorates, brômates et ioneutres, qui sont saturés lorsqu'ils ont pour base ydes RO de la première section, et les oxydes bique, argentique et mercurique de la quatrième n. Les autres ont une réaction acide plus ou moins ncée, suivant qu'ils sont ou non formés par des s (RO) de la troisième section.

est probable qu'on parviendra à combiner les ates entre eux, et qu'ils s'uniront pour former els doubles.

'existence de l'acide chloreux est une fois admise, mbinaisons s'en feront dans le rapport de :

1 éq. acide chloreux +	1 éq.	R^2O
1 éq. —	1 éq.	RO
3 éq. —	1 éq.	R^2O^3

[1] ...yez *Altération des oxydes par les acides.*

L'acide hypo-chloreux s'unit avec les bases et constitue des sels qui, d'après M. Ballard, doivent être représentés par :

1 éq. d'acide Cl^2O + 1 éq. d'oxyde RO
3 éq. — + 1 éq. — R^2O^3

Tous les oxydes capables de passer à un degré supérieur d'oxydation ne peuvent pas se combiner avec cet acide, car ils l'altèrent en s'unissant avec ses éléments. Les oxydes d'une réduction facile ont, au contraire, le pouvoir, en cédant leur oxygène, de faire passer l'acide hypo-chloreux à l'état d'acide chlorique[1].

Combinaisons des composés oxydés du phosphore avec les oxydes métalloïdiques et métalliques.

118. *Combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxydes métalloïdiques.* De tous les composés oxydés des métalloïdes, il n'y a que l'eau (oxyde hydrique) qui ait été mise en combinaison avec l'acide phosphorique. La combinaison de ces deux corps peut avoir lieu dans des proportions diverses, et donne naissance à des composés salins, qui jouissent de propriétés remarquables et qui n'existent qu'à de certaines conditions de température; de manière que, par l'action de la chaleur, le composé le plus riche en eau peut en perdre successivement des quantités atomiques, et éprouver ainsi deux transformations.

L'on connaît quatre acides phosphoriques :

Acide phosphorique anhydre. . . P^2O^5
— — ordinaire . . $P^2O^5 + H^6O^3$
— pyro-phosphorique . . . . . $P^2O^5 + H^4O^2$
— meta-phosphorique . . . . . $P^2O^5 + H^2O$

[1] Voyez encore *Altérations des oxydes par les acides.*

On prétend que l'acide phosphorique se combine avec l'oxyde du même radical; mais nous croyons qu'il n'est pas possible d'admettre cette opinion, avant d'avoir fait une étude approfondie de ces combinaisons.

119. *Combinaisons de l'acide phosphorique avec les composés oxydés métalliques.* L'acide phosphorique peut s'unir directement, sous l'influence de l'eau ou d'une température élevée, avec tous les composés RO, R^2O^3, pourvu que ceux-ci ne soient point susceptibles d'être décomposés, si l'on est dans le cas d'opérer la combinaison au moyen de la chaleur. Cet acide donne naissance à des sels neutres alcalins, s'il est mis en combinaison avec les oxydes potassique, ammonique, sodique et lythique, et à des sels saturés, s'il se trouve uni avec tous les autres oxydes, RO ou R^2O^3 des autres sections. La combinaison s'effectue dans le rapport :

$$P^2O^5 + 2\,RO \text{ ou } 2\,R^2O$$
$$3\,P^2O^5 + 2\,R^2O^3$$

Ces composés se comportent d'une manière bien différente : les uns, fortement alcalins, jouent le rôle de bases puissantes, par rapport au phosphate hydrique ou à des phosphates faisant fonctions d'acides; les autres, saturés, se comportent comme bases par rapport au phosphate hydrique, et comme acides par rapport aux phosphates très-basiques ou à toute autre base. De cette manière on voit des phosphates neutres saturés former des bi-phosphates avec le phosphate hydrique, et des phosphates basiques en contact avec les oxydes qui leur ont donné naissance.

Le phosphate calcique se combine avec le phosphate hydrique et constitue avec ce dernier le bi-phosphate calcique. Le même phosphate peut se combiner avec l'oxyde calcique et former le phosphate sesqui ou bi-calcique.

120. *Combinaisons de l'acide phosphoreux.* Cet acide ne s'unit directement aux bases que sous l'influence de l'eau; car sans elle il se décomposerait à une température élevée. La composition de ses sels est représentée par 1 éq. acide phosphoreux $P^2O^3 + 2RO$ ou $2R^2O$: ce sont des phosphites neutres, dont un certain nombre possède une réaction alcaline; d'autres sont saturés, et d'autres enfin ont une réaction acide. Ces composés ont été peu étudiés.

121. *Combinaisons de l'acide hypo-phosphoreux.* Cet acide s'unit avec les oxydes métalliques, pour former les sels connus sous le nom de *hypo-phosphites.* La combinaison ne peut avoir lieu que sous l'influence de l'eau, car, dans le cas contraire, la chaleur nécessaire pour opérer la combinaison à l'état sec décomposerait l'acide hypo-phosphoreux.

122. *Combinaisons de l'acide arsénique.* L'acide arsénique ne peut s'unir directement, sous l'influence d'une température élevée, qu'aux oxydes potassique, sodique, barytique, strontique, calcique, magnésique et plombique. Mais, en contact avec l'eau, il jouit de la propriété de s'unir directement avec tous les oxydes métalliques, RO ou R^2O ou R^2O^3. Les sels qu'il forme sont doués d'une réaction alcaline ou bien sont saturés. Les premiers font toujours fonction de bases; les seconds peuvent, selon les circonstances, se comporter comme des bases ou comme des acides.

Les arséniates ammonique, potassique, sodique, lithique sont toujours des bases par rapport aux arséniates magnésique, aluminique, uranique, ferrique, et à plus forte raison par rapport à l'arséniate hydrique. Les arséniates saturés en présence de l'arséniate hydrique font tous fonction de bases.

123. *Acide arsénieux.* L'acide arsénieux s'unit avec

les oxydes en présence de l'eau; mais à l'état sec et sous l'influence d'une température élevée ses combinaisons ne peuvent point avoir lieu.

Composition.

1 éq. d'acide arsénieux $As^2 O^3 + 2$ éq. $R O$ ou $2 R^2 O$
3 éq. — — $As^2 O^3 + 2$ éq. $R^2 O^3$

Les arsénites neutres sont ou alcalins ou saturés.

Combinaisons des composés oxydés du nitrogène.

124. *Combinaisons de l'acide nitrique.* L'acide nitrique s'unit, sous l'influence de l'eau, avec tous les oxydes, RO, R^2O, si ces derniers ne sont pas de nature à passer à un degré supérieur d'oxydation. Il se combine aussi aux oxydes $R^2 O$. Les sels qu'il forme sont représentés par :

1 éq. d'acide nitrique $N^2 O^5 + 1$ éq. $R O$ ou $R^2 O$
3 éq. — — $N^2 O^5 + 1$ éq. $R^2 O^3$

Ces sels neutres peuvent être saturés ou avoir une réaction acide. Les bases qui donnent naissance aux premiers sont tous les oxydes de la première section, et les oxydes plombique et argentique de la quatrième. Quant aux autres nitrates, il en est un certain nombre qui n'ont qu'une réaction acide à peine prononcée; tels sont ceux formés par les oxydes cobaltique, niccolique, zincique, cadmique : ceux qu'on obtient par les autres oxydes jouissent de la propriété de rougir assez fortement les couleurs végétales.

Les nitrates peuvent être divisées en :

Nitrates basiques . . Nitrates ammonique et potassique.

Nitrates bases faibles ou acides faibles. Nitrates magnésique, zincique, cobaltique, manganeux, cadmique, argentique, plombique.

Nitrates acides. . . . Nitrates hydrique et uranique.

Les nitrates basiques sont donc capables de s'unir avec les nitrates acides, comme aussi les nitrates bases faibles ou acides faibles doivent se combiner entre eux, ou avec des nitrates acides, ou enfin avec des oxydes, pour constituer les nitrates doubles ou des nitrates avec excès de base.

Faisons remarquer qu'il est des nitrates qui n'existent qu'autant qu'il y a, au nombre de leurs principes constituants une certaine quantité d'eau, et qu'il en est d'autres qui peuvent au contraire exister à l'état anhydre.

Les derniers ont pour base les oxydes $\dot{K}$, $\dot{N}a$, $\dot{L}i$, $\dot{B}a$, $\dot{S}r$, $\dot{C}a$, $\dot{Z}n$, $\dot{C}d$, $\dot{P}b$, $\dot{A}g$. Ceux qui ne peuvent exister qu'en présence de l'eau, sont les nitrates cuivrique, ferrique, uranique et zincique.

L'acide hyponitrique ou la vapeur nitreuse N^2O^4 ne se combine point avec les oxydes.

L'acide nitreux n'étant isolé que depuis peu de temps, on n'a pas encore étudié les sels qu'il forme; mais ce que l'on connaît des nitrites formés indirectement, peut faire penser qu'il y a une grande ressemblance entre les nitrites et les nitrates.

125. *Oxydes nitrique et nitreux en combinaison avec les composés oxydés.* Les oxydes nitrique et nitreux peuvent, sous de certaines influences, réagir sur les composés oxydés en présence de l'eau, et former des combinaisons particulières[1].

126. *Combinaisons des acides borique et silicique avec les composés oxydés.* Les acides borique et silicique se combinent avec l'eau, et constituent des composés salins qui sont les seules combinaisons qui aient été obtenues entre ces acides et les oxydes métalloïdiques.

[1] Voyez *Action de ces oxydes sur les sels.*

Ces deux acides s'unissent directement avec tous les oxydes métalliques, sous l'influence d'une température élevée, excepté avec les oxydes décomposables par la chaleur[1].

En présence de l'eau ces corps se combinent moins bien, en raison de leur peu de solubilité. Mais lorsque la combinaison a lieu, elle se fait dans le rapport suivant :

1 éq. acide borique Bo O^3 avec 1 éq. R O
1 éq. acide silicique Si O^3 avec 1 éq. R O

Ces sels neutres sont alcalins, lorsqu'ils sont à base d'oxyde potassique, sodique, lithique; ils sont saturés, lorsqu'ils sont formés par d'autres bases. Ils peuvent d'ailleurs se diviser en :

Sels basiques . . .	Borate et silicate potassique et sodique.
Sels basico-acides	Borate et silicate manganique et ferrique.
Sels acides	Borate et silicate hydrique qui peuvent s'unir aux borates (+).

127. *Combinaisons de l'acide carbonique.* La combinaison de l'acide carbonique avec l'eau n'a lieu que très-difficilement, et ce n'est même que dans des circonstances physiques particulières, qu'on parvient à les unir en certaines proportions. Avec les oxydes métalliques à une haute température, la combinaison directe de cet acide ne peut avoir lieu qu'autant qu'on le fait agir sur les oxydes potassique, sodique, lithique, barytique et strontique. Avec les autres oxydes, la combinaison ne s'effectue qu'à une chaleur peu élevée. Mais quelles que soient les circonstances qui aient présidé à la formation des carbonates, la composition de ces sels est toujours représentée par :

1 éq. acide carbonique + 1 éq. R O

[1] Voyez *Action de la chaleur sur les oxydes.*

Quant aux oxydes R^2O^3, on peut mettre en doute la possibilité de les combiner avec l'acide carbonique.

Quelques carbonates neutres ont une réaction fortement alcaline; ce sont les carbonates potassique, sodique et lithique.

D'autres sont saturés avec une réaction légèrement alcaline; ce sont les carbonates barytique, strontique, calcique, magnésique, argentique et plombique. D'autres enfin sont saturés; ce sont tous les carbonates résultant de la combinaison de l'acide carbonique avec les oxydes autres que les précédents.

Les carbonates, en s'unissant entre eux, constituent des sels d'un ordre plus élevé.

128. *Combinaisons de l'eau oxyde hydrique avec les différents composés oxydés.* En exceptant les cas où l'eau fait naître des phénomènes d'altération, elle peut, étant en contact avec les différents composés oxydés, se comporter de deux manières bien opposées; car tantôt elle s'unit comme base aux oxacides, et tantôt comme acide à un certain nombre d'oxydes, savoir aux oxydes KO, NaO, RaO, SrO, CaO, MgO, MnO, CuO, CcO, NiO, ZnO. Dans les combinaisons que l'eau forme avec d'autres composés, son rôle basique ou acide est difficile à établir.

L'eau faisant fonction d'acide se combine avec les oxydes dans les proportions suivantes :

$$1 \text{ éq. d'eau } H^2O + RO$$

Ces composés neutres sont basiques, quand ils ont pour base les oxydes ammonique; potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et manganique, et saturés, lorsqu'ils sont formés par les autres oxydes.

Les hydrates doués d'une réaction acide ou basique,

s'unissent tantôt à l'un et tantôt à l'autre des éléments qui les ont constitués, et peuvent même s'unir entre eux; en sorte que l'on peut avoir des surhydrates des hydrates basiques, ou enfin des hydrates doubles.

Combinaisons des composés oxydés métalliques entre eux.

129. Les combinaisons de l'oxygène avec les métaux ont été divisées en quatre classes (tableau *E*) : les oxybases, les oxybaso-acides, les suroxydes et les acides. Les acides peuvent s'unir avec tous les oxydes, à moins que l'acide, en raison de son oxygène, ne puisse faire passer l'oxyde à un degré supérieur d'oxydation[1].

Tous les composés oxydés (+ et −), (tableau *E*) peuvent s'unir directement avec toutes les bases (+), pourvu que celles-ci soient de nature à exister sous l'influence d'une température élevée. Quant aux combinaisons des composés oydés métalliques *acides* avec les autres composés oxydés, elles n'ont lieu directement qu'autant que la base est puissante ou que l'acide est doué par lui-même d'une assez grande stabilité. Pour prévoir ce genre de combinaisons, il suffit de voir, dans le tableau mentionné plus haut, quels sont les composés qui se sont formés directement, ces derniers étant seuls capables de produire de nouvelles combinaisons directes. Les composés formés indirectement ne peuvent, pour la plupart, se combiner directement à toutes les températures qu'avec les oxydes potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et plombique.

Les sels neutres sont alcalins, si la combinaison se fait avec les oxydes de la première section, et saturés si elle a lieu avec les oxydes des autres sections.

[1] Voyez *Altération des acides par les oxydes, et réciproquement.*

Combinaisons des composés oxydés métalloïdes avec les sels.

130. Il n'y a que l'eau, parmi les oxydes métalloïdiques, qui puisse se combiner avec les sels, et c'est à l'action qu'elle exerce sur eux, comme faisant fonction soit de corps acide, soit de base, qu'est due la solubilité des sels. Nous avons vu un grand nombre de sels dont les propriétés acides ou basiques n'avaient point entièrement disparu; ils sont par conséquent de nature à former des combinaisons avec l'eau. L'eau peut encore faire partie constituante de certains sels, et cela au point qu'il est impossible de l'en séparer sans altérer profondément le sel auquel l'eau est combinée.

La combinaison des sels avec l'eau se fait en beaucoup de proportions, qui sont variables suivant les degrés de température où les éléments se trouvent en présence. L'énergie avec laquelle l'eau est retenue dans ses combinaisons avec les sels n'est point la même; car tantôt les sels combinés avec l'eau l'abandonnent à une température inférieure à celle où ce liquide bout à la pression ordinaire, et tantôt ils ne la cèdent qu'à son point d'ébullition ou à un degré de chaleur plus élevé encore.

Le degré de température auquel le sulfate sodique s'unit avec la plus faible proportion d'eau est 33°; au-dessus et au-dessous de ce point, ce sel se dépose et la proportion d'eau augmente.

Le nitrate calcique retient son eau de combinaison jusqu'à 126°, et ne l'abandonne qu'à un degré supérieur de température [1].

131. *Combinaison des sulfates avec l'eau.* Tous les

[1] Voyez *Décomposition des sels hydratés par la chaleur*.

sulfates se combinent avec l'eau et se dissolvent dans ce liquide, excepté les sulfates barytique, plombique, antimonique, bismuthique et mercureux, qui y sont insolubles, et les sulfates strontique, calcique et argentique, qui y sont peu solubles.

Un sel est généralement plus soluble à chaud qu'à froid; d'où il résulte qu'il peut cristalliser au sein de sa dissolution saturée, lorsqu'elle subit un refroidissement. Voici un tableau des principaux sulfates solubles et insolubles :

SULFATES.	FORMULES des sels.	Avec eau de cristallisation	100 parties d'eau dissolvent.
Ammonique.	$\dddot{S}\,\dot{A}m$	....	très-soluble.
Potassique . .	$\dddot{S}\,\dot{K}$	....	à 101° — 50,65 p. de sel.
Sodique. . . .	$\dddot{S}\,\dot{N}a$	$10\,H^2O$	à 32,70° — 50,65 p^{ties}.
Lithique. . . .	$\dddot{S}\,\dot{L}i$	$2\,H^2O$	soluble.
Barytique. . .	$\dddot{S}\,\dot{B}a$	....	insoluble.
Strontique. .	$\dddot{S}\,\dot{S}r$	....	très-peu soluble.
Calcique. . . .	$\dddot{S}\,\dot{C}a$	$2\,H^2O$	peu soluble.
Magnésique .	$\dddot{S}\,\dot{M}g$	$7\,H^2O$	soluble.
Zirconique. .	$\dddot{S}^3\,\dddot{Zr}$	....	soluble.
Thorinique .	$\dddot{S}\,\dot{T}h$	2 et 5 H^2O	très-soluble.
Chrômique .	$\dddot{S}^3\,\dddot{Cr}$	....	très-soluble.
Vanadique. .	$\dddot{S}^2\,\ddot{V}a$	....	soluble.
Aluminique.	$\dddot{S}^3\,\dddot{Al}$	$6\,H^2O$	très-soluble.
Glucinique. .	$\dddot{S}^3\,\dddot{Gl}$	$6\,H^2O$	très-soluble.
Yttrique. . . .	$\dddot{S}\,\dot{Y}$	....	soluble.
Céreux	$\dddot{S}\,\dot{C}e$	....	peu soluble.
Cérique	$\dddot{S}^3\,\dddot{Ce}$	....	très-peu soluble.
Uraneux. . . .	$\dddot{S}\,\dot{U}r$	....	soluble.
Uranique. . .	$\dddot{S}^3\,\dddot{Ur}$	....	soluble.

SULFATES.	FORMULES des sels.	Avec eau de cristallisation	100 parties d'eau dissolvent.
Cobaltique. .	$\dddot{S}\,\dot{Co}$	$6\,H^2O$	soluble.
Niccolique . .	$\dddot{S}\,\dot{Ni}$	$6\,H^2O$	soluble.
Ferreux	$\dddot{S}\,\dot{Fe}$	$6\,H^2O$	soluble.
Ferrique. . . .	$\dddot{S}^3\,\dddot{Fe}$	. . . .	très-soluble.
Manganeux .	$\dddot{S}\,\dot{Mn}$	$5\,H^2O$	soluble.
Manganique.	$\dddot{S}^3\,\dddot{Mn}$	. . . .	très-soluble.
Zincique . . .	$\dddot{S}\,\dot{Zn}$	$7\,H^2O$	soluble.
Cadmique . .	$\dddot{S}\,\dot{Cd}$	$4\,H^2O$	soluble.
Antimonique	$\dddot{S}^3\,\dddot{H}$	. . . .	peu soluble.
Bismuthique	$\dddot{S}\,\dot{Bi}$	. . . .	peu soluble.
Mercureux . .	$\dddot{S}\,\dot{Hg}$	. . . .	insoluble.
Mercurique .	$\dddot{S}\,\dot{Hg}$	. . . .	peu soluble.
Plombique. .	$\dddot{S}\,\dot{Pb}$	. . . .	insoluble.
Argentique. .	$\dddot{S}\,\dot{Ag}$	. . . .	peu soluble.
Cuivrique. . .	$\dddot{S}\,\dot{Cu}$	$7\,H^2O$	soluble.
Palladeux. . .	$\dddot{S}\,\dot{Pd}$	. . . .	soluble.
Platineux. . .	$\dddot{S}\,\dot{Pt}$	. . . .	soluble.

132. *Combinaisons des hypo-sulfates.* Ce que l'on sait sur les hypo-sulfates calcique, barytique, strontique, argentique et plombique, qui se dissolvent facilement dans l'eau, et qui sont capables de cristalliser en se séparant de leurs dissolutions aqueuses, tend à prouver que tous les hypo-sulfates qu'on pourra découvrir plus tard, se comporteront de la même manière.

133. *Des sulfites.* Les sulfites potassique, sodique, lithique et ammonique sont seuls capables de s'unir avec l'eau et de se dissoudre dans ce liquide; cela s'explique par l'état de saturation de ces sels (114).

134. *Hypo-sulfites.* Parmi les hypo-sulfites, ceux qui

se dissolvent le mieux dans l'eau sont les hypo-sulfites potassique, sodique, ammonique, lithique, calcique, magnésique, manganeux, ferreux et zincique. D'autres sont peu solubles, tels sont les hypo-sulfites barytique, cuivrique, argentique et plombique.

135. *Séléniates.* La ressemblance qui existe entre les sulfates et les séléniates est si grande, que lorsqu'un sulfate se combine avec une certaine quantité d'eau de cristallisation, le séléniate qui lui correspond en fait autant. Quand un sulfate est insoluble, le séléniate de la même base l'est aussi. C'est en s'appuyant sur cette analogie que l'on peut conclure que tous les séléniates non encore étudiés se comporteront avec l'eau comme les sulfates correspondants.

136. *Sélénites.* Il n'y a de sélénites solubles que ceux à base d'oxydes ammonique, potassique, sodique et lithique. Tous les autres sont insolubles.

137. *Combinaisons des chlorates avec l'eau.* Tous les chlorates que l'on connaît, excepté le chlorate mercureux, sont solubles dans l'eau et se combinent avec elle.

138. *Combinaisons des hyper-chlorates.* Les hyper-chlorates connus se dissolvent tous dans l'eau, excepté l'hyper-chlorate potassique, qui est peu soluble dans ce liquide. Ces sels ont une si grande affinité pour l'eau, qu'à l'exception des hyper-chlorates ammonique, mercureux et plombique, ils sont tous déliquescents.

139. *Chlorites.* On connaît trop peu ce genre de sels, pour savoir exactement comment ils se comportent avec l'eau.

140. *Brômates, iodates.* Les brômates et iodates, envisagés sous le point de vue de leurs combinaisons avec l'eau, diffèrent de leurs correspondants, les chlorates; car tandis que ceux-ci sont presque tous solubles dans

l'eau, les brômates et les iodates y sont, ou insolubles ou peu solubles. Il n'y a que les brômates et les iodates ammonique, potassique, sodique et lithique qui puissent se dissoudre dans l'eau, encore faut-il que ce liquide soit en grande quantité.

141. *Phosphates et arséniates.* Les phosphates et arséniates neutres, qui se combinent avec l'eau et s'y dissolvent, sont les phosphates et arséniates ammonique, potassique, sodique et lithique. Les autres sont insolubles. Dans ces combinaisons l'eau joue le rôle d'acide.

142. *Phosphites et arsénites.* Les phosphites et arsénites solubles dans l'eau sont ceux à base d'oxydes ammonique, potassique, sodique et lithique. Les autres sont insolubles ou peu solubles.

143. *Nitrates.* Tous les nitrates saturés, ou avec réaction acide, se combinent avec l'eau, excepté les nitrates mercureux et bismuthique, qui sont décomposés par elle. Quelques-uns se séparent de leurs dissolutions à l'état anhydre, et d'autres avec une certaine quantité d'eau de composition.

144. *Nitrites.* Tous les nitrites connus sont solubles dans l'eau; mais, à l'exception de ceux qui ont pour bases les oxydes de la première section, on remarque qu'ils sont généralement moins solubles que les nitrates.

145. *Borates, silicates.* Ces deux genres de sels neutres ne sont solubles qu'autant qu'ils sont à base d'oxydes ammonique, potassique, sodique et lithique. La solubilité des silicates est moins grande que celle des borates.

146. *Carbonates.* Il n'y a de carbonates solubles dans l'eau que ceux à base des quatre oxydes précédents. Les autres sont insolubles ou très-peu solubles dans ce liquide.

147. *Hydrates.* Les hydrates ammonique, potassique,

sodique, lithique, barytique, strontique et calcique, sont solubles dans l'eau; mais les hydrates de ces trois dernières bases sont très-peu solubles, comparativement aux trois premières.

148. *Chrômates et vanadates.* Les chrômates et vanadates ammonique, sodique, lithique, calcique et magnésique, sont neutres et solubles dans l'eau. Les autres y sont peu ou point solubles.

149. *Vanadites.* Ces sels sont trop peu étudiés pour qu'on puisse généraliser l'action que l'eau exerce sur eux.

150. *Tungstates et molybdates.* Les tungstates et les molybdates neutres qui s'unissent avec l'eau, et qui se dissolvent dans ce liquide, sont ceux qui ont pour bases les oxydes ammonique, potassique, sodique et lithique. Tous les autres sont insolubles.

151. *Combinaisons des oxydes entre eux.* Les composés salins qui peuvent résulter de l'union des oxydes aluminique, glucinique, uranique, ferrique, chrômique, zincique et cuivrique, composés (—) avec les autres oxydes (+) sont insolubles. Ceux qui ont pour bases les oxydes potassique et sodique sont solubles, ainsi que ceux qui ont pour base l'oxyde ammonique.

En examinant quels sont les sels qui se dissolvent dans l'eau, il est facile de s'apercevoir que les genres qui offrent le plus d'espèces solubles, sont ceux qui, étant neutres, ne présentent que des sels saturés ou avec réaction acide. Exemples : sulfates, séléniates, chlorates, hyper-chlorates et nitrates. Ceux qui offrent le plus d'espèces insolubles sont les genres qui ne renferment point de sels doués d'une réaction acide, mais qui sont, au contraire, alcalins ou saturés. Exemples : sulfites, sélénites, tellurites, brômates, iodates, phosphates, arséniates, borates, silicates, carbonates, chrômates, vanadates, molybdates et tung-

states. On remarque aussi que les sels solubles dans l'eau que l'on rencontre dans ces derniers genres, sont, pour la plupart, des sels à bases d'oxydes ammonique, potassique, sodique et lithique, et quelquefois aussi, mais rarement, des sels ayant pour bases les oxydes calcique et magnésique. Il faut donc en conclure que l'état de saturation des sels est en relation avec la tendance qu'ils ont à s'unir avec l'eau et à s'y dissoudre; ce qui confirme l'opinion que nous avons émise, que dans l'union de l'eau avec les sels, ces derniers font tantôt fonction d'acide et tantôt fonction de base.

L'insolubilité d'un sel prouve donc qu'il n'est pas apte à former d'autres combinaisons, tandis que sa solubilité est toujours en rapport avec la tendance dont il jouit à se combiner soit avec l'eau, soit avec tout autre corps analogue. Or, si ce raisonnement est juste, nous devons pouvoir substituer à l'eau d'autres composés. C'est ce que nous aurons occasion d'examiner plus tard.

Combinaisons des oxy-sels les uns avec les autres, ou avec les éléments qui leur ont donné naissance.

152. Les propriétés acides et basiques que nous avons reconnues aux composés binaires neutres du second ordre, doivent nous faire penser que ces composés sont aptes à concourir à de nouvelles combinaisons d'un ordre plus élevé. Ces combinaisons peuvent toutes être rapprochées, en les considérant sous le point de vue général où nous nous sommes placé dans cet ouvrage, à savoir que deux corps quelconques mis en présence dans une circonstance voulue, donnent naissance à un *composé défini;* que ce composé défini peut s'unir à son tour, comme corps (—) ou (+), avec l'un ou l'autre

des éléments qui lui ont donné naissance, ou avec tout autre corps qui serait analogue à ces derniers, ou bien enfin avec un autre corps composé du même ordre que lui.

En donnant cette interprétation aux phénomènes chimiques, nous sommes naturellement conduit à rechercher les combinaisons qui peuvent résulter :

1° De l'union d'un sel quelconque avec son acide anhydre, ou avec sa base anhydre;

2° De l'union d'un sel quelconque avec son acide hydraté ou avec sa base hydratée;

3° De l'union d'un sel quelconque avec un acide ou une base autres que ceux qui existent dans le sel;

4° De l'union d'un sel quelconque avec un autre sel, les deux sels étant formés par le même acide, mais avec des oxydes qui diffèrent soit par la nature du radical, soit par leurs degrés d'oxydation.

Le cadre de cet ouvrage ne nous permettant pas d'étudier séparément les sels dans toutes les combinaisons qu'ils peuvent former, ni d'apprécier les circonstances dans lesquelles ces combinaisons s'effectuent, nous nous bornerons à donner ici un tableau représentant la composition des principaux composés obtenus, afin que d'un même coup d'œil on puisse voir quels sont ceux qui ont le plus de tendance à se combiner, soit en jouant le rôle de corps (—), soit en jouant celui de corps (+).

Ajoutons encore que ces combinaisons-ci se font presque toutes en présence de l'eau, si ce n'est quand il s'agit des borates, des phosphates et d'un petit nombre d'autres sels, que nous avons déjà désignés comme pouvant se combiner également bien à une haute température. Rappelons aussi que les composés salins de l'ordre le plus élevé, sont plus ou moins solubles que les sels

qui leur ont donné naissance : ainsi les sulfates aluminique et potassique, en combinaison forment l'alun, qui est beaucoup moins soluble que le sulfate aluminique et le sulfate potassique : l'alun à base de soude est plus soluble que le sulfate aluminique ou le sulfate sodique qui ont servi à le produire. L'on doit à M. Graham des travaux du plus grand intérêt sur la manière dont se comporte l'eau dans les combinaisons salines. Il a fait voir que ce liquide se combine avec les sels en différentes proportions, et que lorsqu'on soumet ces sels hydratés à l'action de la chaleur, ils peuvent, dans de certaines limites de température, perdre des quantités d'eau qui correspondent toutes à des nombres atomiques. Parmi ces diverses proportions d'eau, il en est une que ce chimiste a appelée *salinique*[1], laquelle ne se dégage qu'à la température la plus élevée, et souvent même ne peut être chassée qu'autant qu'on altère le sel avec lequel elle est combinée, à moins qu'on ne substitue à ce dernier un oxybase ou un sel capable de jouer le rôle d'élément (+). Les expériences de M. Graham font voir que 1 éq. de sel (—) s'unit avec 1 éq. d'eau (+), et que 2 éq. de sel (—) s'unissent avec 1 éq. d'eau (+).

Ces équivalents d'eau (+) peuvent être remplacés par un oxybase, ou par un sel potassique, sodique ou ammonique.

Tout en rejetant avec cet habile chimiste les dénominations de *pyro-phosphate* et *méta-phosphate*, etc., qu'on a voulu donner à ces combinaisons salines, nous ne pouvons adopter celles qu'il y a substituées, parce que, ne voulant point nous écarter des principes fondamentaux de la nomenclature *guytonienne* perfectionnée par M. Berzélius, nous avons trouvé plus ra-

[1] Par *eau salinique*, M. Graham entend l'eau qui ne peut être enlevée sans changer les propriétés du sel.

tionnel de nous conformer à la règle générale que ce savant a établie et d'après laquelle, dans tout composé binaire, l'élément (—) doit être placé le premier. En conséquence, pour désigner l'union du sulfate hydrique El (—) avec le sulfate potassique El (+), nous dirons *sulfate hydrico-potassique;* et pour exprimer celle du sulfate cuivrique El (—) avec le sulfate potassique El (+) nous dirons *sulfate cuivrico-potassique.*

Toutes les fois donc que deux sels neutres formés par le même acide seront unis équivalents à équivalents, le nom de l'acide formera le nom générique, et le nom spécifique sera composé du nom de la base du sel (—) sans terminaison, mais lié à celui de la base du sel (+) avec la terminaison qui lui est propre.

1 éq. sulfate ferreux (—)
1 éq. sulfate potassique (+) } = sulfate ferroso-potassique.

Pour désigner des sels, simples ou doubles, qui s'unissent avec l'eau en proportions variables, celle-ci faisant fonction de base, nous ferons suivre le nom du sel terminé en *ique* ou en *eux*, par le mot *hydrique*, qui rappelle oxyde hydrique; comme dans sulfate barytique, *barytique* rappelle oxyde barytique. Par ce moyen on pourra indiquer le nombre des équivalents d'eau renfermés dans le sel. Mais comme il serait long d'exprimer ainsi des nombres très-élevés, je pense qu'on pourrait se borner à l'emploi des particules *bi*, *tri*, *tetra*, et ainsi de suite jusqu'à *deca;* pour les nombres plus élevés, l'emploi de deux particules indiquerait en même temps qu'il y a multiplication entre elles, et ferait connaître la quantité d'eau existant dans le sel.

Sulfate manganeux hydrique,
Sulfate manganeux penta-hydrique,
Sulfate cadmique tetra-hydrique,

Nitrate strontique tetra-hydrique,
Sulfate cuivrique hydrique,
Sulfate aluminico-potassique,
Phosphate magnésico-sodique hydrique,
Phosphate sodico-ammonique hydrique.

153. *Combinaisons des principaux sulfates entre eux, avec des oxydes ou avec de l'eau salinique.*

	El (−)		El (+)		
Acide sulfurique	$\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	sulfate hydrique.
Sulfate hydrique.	$\dot{H}\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	— bi-hydrique.
— calcique...	$\dot{Ca}\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	— calcique hydrique.
— magnésique	$\dot{Mg}\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	— magnésique hydriq.
— manganeux	$\dot{Mn}\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	— manganeux hydriq.
— zincique...	$\dot{Zn}\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	— zincique hydrique.
— cobaltique.	$\dot{Co}\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	— cobaltique hydrique.
— niccolique.	$\dot{Ni}\dddot{S}$	+	$\dot{H}$	=	— niccolique hydrique.
— cuivrique..	$\dot{Cu}\dddot{S}$	+	$\dot{Cu}$	=	— bi-cuivrique.
— mercurique	$\dot{Hg}\dddot{S}$	+	$\dot{Hg}$	=	— bi-mercurique.
Acide sulfurique	$\dddot{S}$	+	$\dot{K}\dddot{S}$	=	bi-sulfate potassique.
Sulfate hydrique.	$\dot{H}\dddot{S}$	+	$\dot{K}\dddot{S}$	=	sulfate hydrico-potassiq.
— hydrique..	$\dot{H}\dddot{S}$	+	$\dot{Ag}\dddot{S}$	=	— hydrico-argentique.
— hydrique..	$\dot{H}\dddot{S}$	+	$\dot{Ba}\dddot{S}$	=	— hydrico-barytique.
— hydrique..	$\dot{H}\dddot{S}$	+	$\dot{Hg}\dddot{S}$	=	— hydrico-mercurique.
— calcique...	$\dot{Ca}\dddot{S}$	+	$\dot{Na}\dddot{S}$	=	— calcico-sodique.
— cuivrique..	$\dot{Cu}\dddot{S}$	+	$\dot{K}\dddot{S}$	=	— cuivrico-potassique.
— zincique..	$\dot{Zn}\dddot{S}$	+	$\dot{Na}\dddot{S}$	=	— zincico-sodique.
—	$\dot{Zn}\dddot{S}$	+	$\dot{K}\dddot{S}$	=	— zincico-potassique.
— ferreux...	$\dot{Fe}\dddot{S}$	+	$\dot{K}\dddot{S}$	=	— ferroso-potassique.
— magnésique	$\dot{Mg}\dddot{S}$	+	$\dot{Am}\dddot{S}$	=	— magnésico-ammoniq.

Sulf. manganeux $\dot{Mn}\dddot{S} + \dot{Am}\dddot{S} =$ sulf. manganoso-ammoniq.
— zincique... $\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{Am}\dddot{S} =$ — zincico-ammonique.
— cobaltique. $\dot{Co}\dddot{S} + \dot{Am}\dddot{S} =$ — cobaltico-ammoniq.
— niccolique. $\dot{Ni}\dddot{S} + \dot{Am}\dddot{S} =$ — niccolico-ammoniq.
— aluminique $\dddot{\overline{Al}}\dddot{S}^3 + \dot{Am}\dddot{S} =$ — aluminico-ammoniq.
— .... $\dddot{\overline{Al}}\dddot{S}^3 + \dot{K}\dddot{S} =$ — aluminico-potassiq.
— .... $\dddot{\overline{Al}}\dddot{S}^3 + \dot{Na}\dddot{S} =$ — aluminico-sodique.
— uranique.. $\dddot{\overline{Ur}}\dddot{S}^3 + \dot{K}\dddot{S} =$ — uranico-potassique.
— .... $\dddot{\overline{Ur}}\dddot{S}^3 + \dot{Am}\dddot{S} =$ — uranico-ammonique.
— cérique.... $\dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}^3 + \dot{K}\dddot{S} =$ — cerico-potassique.
— manganiq.. $\dddot{\overline{M}}\dddot{S}^3 + \dot{Am}\dddot{S} =$ — manganico-ammoniq.
— ferrique... $\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3 + \dot{K}\dddot{S} =$ — ferrico-potassique.
— .... $\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3 + \dot{Am}\dddot{S} =$ — ferrico-ammonique.
— .... $\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3 + \dot{Fe}\dddot{S} =$ — ferrico-ferreux.
— chrômique. $\dddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^3 + \dot{K}\dddot{S} =$ — chrômico-potassique.
— .... $\dddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^3 + \dot{Am}\dddot{S} =$ — chrômico-ammoniq.

154. *Combinaisons des phosphates et arséniates entre eux.*

(—) (+)
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$...... $+ 2\dot{\overline{H}}$.... $= (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}\dot{\overline{H}}^2)$..... = 2 éq. phosphate hydrique [1].
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$...... $+ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}\dot{\overline{H}}^2$... $= (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^2\dot{\overline{H}}^2)$.... = 2 éq. bi-phosph^{te} hydrique [2].
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$...... $+ 2\dot{Na}$... $= (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}\dot{Na}^2)$.... = 2 éq. phosphate sodique [3].
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$...... $+ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}\dot{Na}^2$.. $= (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^2\dot{Na}^2)$... = 2 éq. bi-phosph^{te} sodique [4].
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}\dot{\overline{H}}$.... $+ \dot{Na}$..... $= (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}\dot{\overline{H}}\dot{Na})$... = 2 éq. ph^{te} hydrico-sodique [5].
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$...... $+ \dot{Mg}^2$.... $= (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}\dot{Mg}^2)$... = 2 éq. phosph^{te} magnésiq [6].

[1] = Phosphate bi-basique d'eau (Graham).
[2] = Phosphate mono-basique d'eau *(idem)*.
[3] = Phosphate bi-basique de soude.
[4] = Phosphate mono-basique de soude.
[5] = Phosphate bi-basique de soude et d'eau.
[6] = Phosphate bi-basique de magnésie.

$\overset{:\cdot:}{P} \ldots\ldots + 2\dot{Zn} = (\overset{:\cdot:}{P}\dot{Zn}^2) \ldots\ldots\ldots\ldots$ = 2 éq. phosphate zincique [1].

$\overset{:\cdot:}{P} \ldots\ldots + 2\dot{Am} = (\overset{:\cdot:}{P}\dot{Am}^2) \ldots\ldots\ldots\ldots$ = 2 éq. phosph[te] ammonique [2].

$\overset{:\cdot:}{P}\dot{H}^2 \ldots + \dot{H} \ldots = (\overset{:\cdot:}{P}\dot{H}^2) \ldots\ldots\ldots\ldots$ = 1 éq. ph[te] hydrique, hydr. [3].

$\overset{:\cdot:}{P}\dot{Mg}^2 \ldots + \dot{H} \ldots = (\overset{:\cdot:}{P}\dot{Mg}^2 + \dot{H}) \ldots\ldots$ = 1 éq. ph[te] magnésiq. hydr. [4].

$\overset{:\cdot:}{P}\dot{Zn}^2 \ldots + \dot{H} \ldots = (\overset{:\cdot:}{P}\dot{Zn}^2\dot{H}) \ldots\ldots\ldots$ = 1 éq. phosph[te] zincique hydrique [5].

$\left.\begin{matrix}\overset{:\cdot:}{P}\dot{Mg}^2 \ldots \\ \overset{:\cdot:}{P}\dot{A}^2 \ldots\end{matrix}\right\} + \dot{H}^2 \ldots = (\overset{:\cdot:}{P}{}^2\dot{Mg}^2\dot{Am}^2 + \dot{H}^2)$ = 2 éq. phosphate magnésico-ammonique hydrique [6].

$\left.\begin{matrix}\overset{:\cdot:}{P}\dot{Na}^2 \ldots \\ \overset{:\cdot:}{P}\dot{Am}^2 .\end{matrix}\right\} + \dot{H}^2 \ldots = (\overset{:\cdot:}{P}{}^2\dot{Na}^2\dot{Am}^2 + \dot{H}^2)$ = 2 éq. phosphate sodico-ammonique hydrique [7].

$\overset{:\cdot:}{As} \ldots\ldots + 2\dot{Mg} = (\overset{:\cdot:}{As}\dot{Mg}^2) \ldots\ldots\ldots$ = 2 éq. arsén[te] magnésique [8].

$\overset{:\cdot:}{As} \ldots\ldots + 2\dot{Am} = (\overset{:\cdot:}{As}\dot{Am}^2) \ldots\ldots\ldots$ = 2 éq. arsén[te] ammonique [9].

$\overset{:\cdot:}{As}\dot{Mg}^2 + \dot{H} \ldots = (\overset{:\cdot:}{As}\dot{Mg}^2 + \dot{H}) \ldots\ldots$ = 1 éq. arséniate magnésique hydrique [10].

$\left.\begin{matrix}\overset{:\cdot:}{As}\dot{Mg}^2 \\ \overset{:\cdot:}{As}\dot{Am}^2\end{matrix}\right\} + 2\dot{H} . = (\overset{:\cdot:}{As}{}^2\dot{Mg}^2\dot{Am}^2 + \dot{H}^2)$ = 2 éq. arséniate magnésico-ammonique hydrique [11].

Il existe encore un grand nombre de sels doubles. Les nitrates sont de nature à en former aussi ; car bien qu'on n'ait pas pu isoler ceux qui résultent de l'union des nitrates entre eux, il n'est guère possible d'en nier l'existence, puisqu'en mélangeant 1 at. nitrate ammonique et 1 at. nitrate magnésique préalablement dissous

1 = Phosphate bi-basique de zinc.
2 = Phosphate bi-basique d'ammoniaque.
3 = Phosphate tri-basique d'eau.
4 = Phosphate tri-basique de magnésie et d'eau.
5 = Phosphate tri-basique de zinc et d'eau.
6 = Phosphate tri-basique de magnésie, d'ammoniaque et d'eau.
7 = Phosphate tri-basique de soude, d'ammoniaque et d'eau.
8 = Arséniate bi-basique de magnésie.
9 = Arséniate bi-basique d'ammoniaque.
10 = Arséniate tri-basique de magnésie et d'eau.
11 = Arséniate tri-basique de magnésie, d'ammoniaque et d'eau.

dans l'eau, la magnésie n'est plus précipitée par l'oxyde ammonique, preuve certaine que cette base est en combinaison dans un composé d'un ordre plus élevé. Pour prouver l'existence des nitrates doubles., on pourrait s'appuyer encore de toutes les expériences de M. Thénard sur les réactions que l'ammoniaque fait éprouver aux nitrates cobaltique et niccolique, dans lesquelles ce célèbre chimiste a parfaitement établi, et depuis bien longtemps, les combinaisons doubles qui se forment dans ces circonstances.

Les carbonates donnent naissance à des combinaisons doubles. On connaît les carbonates :

$\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Na}\ddot{C} =$ carbonates calcico-sodique.
$\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Ba}\ddot{C} =$ — calcico-barytique.
$\dot{Mg}\ddot{C} + \dot{Na}\ddot{C} =$ — magnésico-sodique.
$\dot{Mg}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C} =$ — magnésico-calcique.
$\dot{Mg}\ddot{C} + \dot{A}\ \ddot{C} =$ — magnésico-ammonique.

L'analogie des chrômates avec les sulfates doit nous faire supposer qu'on parviendra à obtenir des sels doubles correspondants aux sulfates doubles. On en a même déjà isolé quelques-uns dans les arts ; mais ils n'ont point été l'objet d'une étude approfondie.

M. Péligot, en faisant réagir le chloride hydrique sur le chrômate potassique, a obtenu un sel contenant du chlore, de l'oxygène, du potassium et du chrôme, dans le rapport de $Cl^2 K, Cr^2, O^6$; sel qu'il a représenté comme une combinaison de chlorure potassique, avec 2 at. acide chrômique. Il a désigné ce composé sous le nom générique de *bi-chrômate de chlorure;* mais pour qu'il fût possible de reconnaître à ce sel l'arrangement moléculaire qu'indique le nom qu'on lui a consacré, il aurait fallu que ce chimiste prouvât par des expériences,

1° que, sous l'influence de l'acide chrômique, l'oxyde potassique peut être réduit sans que l'acide chrômique soit altéré, et qu'il est transformé en eau et en chlorure potassique par le chloride hydrique; 2° que le chlorure potassique forme avec l'acide chrômique un chrômate chloro-potassique correspondant au chrômate potassique; 3° que ce même chlorure, ou un de ses analogues, se combine non-seulement avec l'acide chrômique, mais encore avec les acides qui y correspondent. Il aurait été bien aussi de s'assurer, par toutes les preuves expérimentales que comporte la nature du sujet, que la composition du bi-chrômate potassique est réellement, comme on l'admet généralement, une combinaison d'oxyde potassique avec l'acide chrômique, car elle peut être interprétée d'une autre manière. Or, M. Péligot ne s'est appuyé d'aucune de ces expériences, et en partageant son opinion il faut croire tout d'abord :

1° Que l'acide chrômique, composé formé indirectement, est plus stable que l'oxyde potassique, qui est le résultat de l'union directe du potassium avec l'oxygène, et que celui-ci est réduit de préférence à l'acide chrômique au moyen de l'acide chloride hydrique;

2° Que les oxacides se combinent plus facilement avec les chlorures qu'avec les oxydes;

3° Que le plus oxydant des *oxacides* peut se combiner avec un chloro-base pour former un sel renfermant 2 éq. d'acide.

Ces réactions sont d'autant moins probables qu'elles n'ont aucune analogie avec celles qui sont connues et étudiées. Nous nous croyons donc en droit de douter de l'existence des *bi-chrômates de chlorure*.

Voyons maintenant si la formation du sel qu'a obtenue M. Péligot par l'action de l'acide chloride hydrique

sur le bi-chrômate potassique, ne s'expliquera pas plus naturellement en envisageant sous leur point de vue moléculaire les éléments qui se trouvent en présence. Pour cela, rappelons d'abord que, selon nous, l'acide chrômique $= \ddot{Cr} + O$, et que O peut être remplacé par Cl^2; que le bi-chrômate potassique $= (\dot{K}\dddot{Cr}) + \dddot{Cr}$, et que $\dddot{Cr}$ peut être remplacé par tout acide qui se comportera comme lui.

Au lieu donc de représenter la préparation de ce sel par l'équation :

$$2\dddot{Cr} + \dot{K} + H^2Cl^2 = \begin{cases} H^2O \text{ eau} \\ Cl^2K + 2\dot{Cr} = \text{bi-chrôm}^{\text{te}} \text{ de chlorure}, \end{cases}$$

nous l'exprimerons par :

$$\left.\begin{matrix} \dot{K}\dddot{Cr} + \ddot{Cr} + O \\ Cl^2H^2 \end{matrix}\right\} = \begin{cases} H^2O \\ (\dot{K}\dddot{Cr}) + \ddot{Cr}Cl^2 \end{cases}$$

Cette manière d'envisager la constitution moléculaire de ces composés n'a rien à notre avis que de conforme à l'expérience, et en outre elle a en elle-même l'avantage de faire disparaître une nouvelle classe de corps anormaux, tout en établissant un rapprochement de plus entre les composés d'un même corps. En effet, n'avons nous pas vu déjà que le prétendu bi-chrômate de chloride n'est réellement que le composé correspondant à $Cr^2, O^2 + O$, dans lequel 1 vol. d'oxygène est remplacé par 2 vol. de chlore; ne voyons-nous pas aussi maintenant, par l'examen du soi-disant bi-chrômate de chlorure, que $Cr, O^2 + Cl^2$ remplace 1 éq. d'acide chrômique, dans le sel correspondant au bi-chrômate potassique.

$$(\dot{K}\dddot{Cr}) + (\ddot{Cr} \overline{+} O) = \text{bi-chrômate potassique}.$$

$$(\dot{K}\dddot{Cr}) + (\ddot{Cr} \overline{+} Cl^2) = \text{sel obtenu par M. Péligot}.$$

M. Berthier a fait voir qu'en chauffant certains sels les uns avec les autres, un grand nombre d'entre eux sont susceptibles de s'unir; qu'ainsi des sulfates se combinent avec d'autres sulfates ou avec des carbonates, et que ces derniers peuvent s'unir à leur tour, pour produire des carbonates doubles. Ces combinaisons sont ordinairement fusibles, lorsque l'un des sels est soluble dans l'eau.

La connaissance de tous ces composés reçoit dans les arts de nombreuses et belles applications, surtout lorsqu'il s'agit du traitement des minerais par la voie sèche[1].

A l'aide d'une température élevée, l'on peut aussi former un grand nombre de combinaisons par l'union des silicates entre eux.

EXEMPLES.

	(—)		(+)	
Sil[te] aluminiq.	$3\dddot{S}+\ddot{\ddot{A}}l$ (—)	avec	$(\dddot{S}i\,\dot{B}a)$ =	sil[te] aluminico-barytiq.
—	—		$(\dddot{S}i\,\dot{C}a)$ =	— calcique.
—	—		$(\dddot{S}i\,\dot{L}i)$ =	— lithique.
—	—		$(\dddot{C}s\,\dot{M}g)$ =	— magnés.
—	—		$(\dddot{S}\,\dot{N}a)$ =	— sodique.
—	—		$(\dddot{S}\,\dot{K})$ =	— potassiq.
Sil[te] magnésique	$\dddot{S}i\,\dot{M}g$ +		$(\dddot{S}i\,\dot{C}a)$ =	sil[te] magnésico-calciq.
Sil[te] calcique	$\dddot{S}i\,\dot{C}a$ +		$(\dddot{S}i\,\dot{K})$ =	sil[te] calcico-potassique.

[1] *Annales de physique et de chimie*, t. XXXVIII, p. 246.

CHAPITRE VIII.

OMBINAISONS QUI PEUVENT AVOIR LIEU PAR L'UNION DES COMPOSÉS NON OXYDÉS.

155. Les composés binaires du premier ordre s'unissent entre eux pour former des composés binaires du second ordre, nouveaux genres de sels qui sont aux éléments qui leur ont donné naissance, ce que sont les oxy-sels aux oxydes et aux acides. Si l'étude de toutes ces familles était aussi avancée que celle des oxy-sels, nous aurions à examiner en particulier non-seulement chacune d'elles, mais encore tous les genres qui les composent; enfin, les mêmes généralités que nous avons établies sur la grande famille des oxy-sels, eussent dû être faites sur les familles des sulfo-sels, des séléni-sels, telluri-sels, fluo-sels, chloro-sels, brômo-sels, iodo-sels et cyano-sels. Mais comme nos connaissances relatives à ces composés ne sont encore que très-peu avancées; que l'histoire de chacun des genres d'une famille n'est pour ainsi dire qu'ébauchée, nous nous bornerons simplement à énumérer ici les principales combinaisons qui ont été obtenues, afin qu'en étudiant les phénomènes d'altération résultant de l'action des corps les uns sur les autres, l'on puisse prévoir la formation de ces composés, si elle doit avoir lieu.

Combinaisons des composés sulfurés entre eux.

156. M. Gay-Lussac a été le premier à faire connaître ce genre de composés, en démontrant, par des expé-

riences rigoureuses, que le sulfide hydrique peut s'unir au sulfure potassique dans le rapport de 1 éq. de l'un et de l'autre de ces corps Ks + SH^2. M. Berzélius a généralisé cette observation particulière, et a démontré, par de nombreux exemples, que les *sulfides* s'unissent avec les *sulfures* et même avec des oxydes. En un mot, il a créé la famille des *sulfo-sels*, et par suite les familles qui sont formées par les corps analogues au soufre.

Les lois simples observées dans la composition des oxy-sels paraissent régir également les sulfo-sels. On remarque du moins que les combinaisons de tous ceux de ces derniers qui ont été l'objet d'une étude approfondie, se font d'équivalent à équivalent, comme les premiers.

Ces composés binaires du second ordre se forment directement et sous l'influence d'une température élevée, toutes les fois que les composés du premier ordre qui servent à les produire sont eux-mêmes le résultat d'une combinaison directe, à moins que l'un des éléments du composé binaire du second ordre ne soit un sulfide ou un sulfo-base puissant.

Altérables par l'oxygène, ces composés subissent souvent des altérations en présence de ce corps et des composés oxydés : aussi l'air et l'eau peuvent-ils quelquefois en déterminer la décomposition[1].

Les principaux composés dont on a constaté l'existence sont ceux résultant de l'union du :

Sulfide tellurique S^3Te avec	K S	= sulfo-tellurate	potassique.
	Na S	—	sodique.
	Sr S	—	strontique.
	Ca S	—	calcique.

[1] Voyez *Phénomènes d'altération que produisent sur ces composés l'air et l'eau.*

ulfide
ieux S^3As^2
avec

A S = sulfo-arsénite ammonique.
K S — potassique.
Na S — sodique.
Li S — lithique.
Ba S — barytique.
Sr S — strontique.
Ca S — calcique.
MgS — magnésique.
Y S — yttrique.
Ce S — cérique.
Co S — cobaltique.
Ni S — niccolique.
Fe S — ferreux.
MnS — manganeux.
Zn S — zincique.
Ur S — uraneux.
HgS — mercurique.
Cu S — cuivrique.
Ag S — argentique.
St S — stanneux.
Cd S — cadmique.
Bi S — bismuthique.

ulfide
ique S^5As^2
avec

AmS = sulfo-arséniate ammonique.
K S — potassique.
Na S — sodique.
Li S — lithique.
Bi S — bismuthique.
Sr S — strontique.
Ca S — calcique.
Mg S — magnésique.
Y S — yttrique.
Ce S — cérique.
Co S — cobaltique.
Ni S — niccolique.

Suite du Sulfide arsénique S^5As^2 avec	Fe S	= sulfo-arséniate	ferreux.
	Zn S	—	zincique.
	Cd S	—	cadmiqu
	Pb S	—	plombiq
	Ag S	—	argentiq
	Bi S	—	bismuth
	Hg S	—	mercuri
Sulfide carbonique CS^2 avec	A S	= sulfo-carbonate	ammoni
	K S	—	potassiq
	Na S	—	sodique
	Li S	—	lithique
	Ba S	—	barytiq
	Sr S	—	strontiq
	Ca S	—	calciqu
	Mg S	—	magnés
	Y S	—	yttriqu
	Ce S	—	céreux.
	Co S	—	cobaltiq
	Ni S	—	niccoliq
	Ur S	—	uraneu
	Fe S	—	ferreux.
	Zn S	—	zinciqu
	Cd S	—	cadmiq
	St S	—	stanneu
	Pb S	—	plombi
	Cu S	—	cuivriq
	Bi S	—	bismut
Sulfide hydrique H^2S avec	A S	= sulfo-hydrate	ammor
	K S	—	potassi
	Na S	—	sodiqu
	Li S	—	lithiqu
	Ba S	—	barytiq
	Sr S	—	strontic
	Ca S	—	calciqu
	Mg S	—	magnés

Sulfide cyanique Cy^2S avec	K S	= sulfo-cyanate	potassique.
	Na S	—	sodique.
	Sr S	—	strontique.
	Fe S	—	ferreux.
	Mn S	—	manganeux.
	Ni S	—	niccolique.
	St S	—	stanneux.
	Pb S	—	plombique.
	Pd S	—	palladeux.

Indépendamment de ces combinaisons, il en est un grand nombre d'autres dont on a constaté l'existence, et qui résultent de l'union des sulfides tungstique, molybdique, vanadique, antimonique, antimonieux, avec les principaux sulfures. Ce sont ces dernières combinaisons qui sont appelées *sulfo-tungstate*, *sulfo-molybdate*, *sulfo-vanadate*, *sulfo-antimoniate* et *sulfo-antimonite*.

Les séléni-sels et telluri-sels étant peu connus, nous nous abstiendrons d'en parler.

Composés qui peuvent résulter de l'union des composés binaires du premier ordre, formés par les corps halogènes.

157. Les travaux de MM. Berzélius et Bonsdorff ont fait connaître un grand nombre de composés binaires du second ordre, formés quelquefois par l'union des fluorides, chlorides, brômides, iodides et cyanides (—) avec des fluorures, chlorures, brômures, iodures et cyanures (+). Mais ceux que l'on obtient en plus grand nombre, résultent de l'union des fluorures, chlorures, brômures, iodures, cyanures métalliques (—) correspondants aux oxydes qui peuvent jouer à la fois le

rôle de base et celui d'acide, avec les fluorures, chlorures, brômures, iodures, cyanures ammonique, potassique, sodique et lithique El (+). Il en est encore un certain nombre d'autres qui s'unissent aux fluorures, brômures, iodures, chlorures, barytique, strontique et calcique.

Parmi les composés formés par le fluor, le chlore, le brôme, l'iode et le cyanogène qui jouent le rôle de corps (—), nous citerons particulièrement ceux qui ont pour base l'aluminium, le fer, l'étain, le manganèse, le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium, le zinc, le cadmium et le cuivre; lesquels produisent tous des composés bien définis cristallisant d'une manière régulière, surtout lorsqu'ils sont unis avec les composés ammonique et potassique.

Ces fluorures et chlorures doubles sont généralement peu stables, parce que pour la plupart ils prennent naissance sous l'influence de l'eau. L'action d'une température élevée les détruit presque tous[1].

Outre les composés binaires que nous venons de passer en revue, et qui sont capables de former des combinaisons du second ordre, nous n'avons à citer que les nitrures, phosphures et carbures hydriques, qui tous ont été combinés avec un certain nombre de corps composés.

Le nitrure tri-hydrique (ammoniaque) est envisagé comme étant capable de s'unir directement avec tous les acides. Or, si nous adoptions cette manière de voir, ce serait le cas d'énumérer et d'étudier ici les combinaisons que ce composé peut produire avec tous les composés binaires sans exception. Mais étant du nombre des chimistes qui reconnaissent l'existence de l'am-

[1] Voyez *Action de la chaleur sur ces sels doubles.*

monium ($H^8 N^2$), nous n'étudierons l'action de l'ammoniaque que lorsqu'il s'agira d'examiner les phénomènes d'altération qu'elle peut subir en contact avec les différents corps composés.

Le phosphure tri-hydrique se combine avec les brômides et iodides hydriques. La combinaison se fait-elle purement et simplement? ou bien y a-t-il altération? c'est ce que nous ne pouvons décider maintenant.

En ne reconnaissant pas à l'ammoniaque le pouvoir basique, nous sommes naturellement conduit par analogie à le refuser aussi au phosphure tri-hydrique.

Les carbures hydriques qu'on a isolé peuvent former des combinaisons avec un grand nombre de composés binaires métalliques ou métalloïques, mais toujours en subissant des altérations [1].

Après avoir parlé des combinaisons qui ont lieu, soit par l'union des corps simples entre eux, soit par celle des composés binaires du premier ordre les uns avec les autres, soit enfin par celle des composés binaires du second ordre, il nous reste à compléter cette étude synthétique par celle de l'action de la *chaleur* sur les différents corps simples ou composés d'un ordre quelconque, en ne confondant point cependant les phénomènes qui en résultent, et qui sont de deux ordres.

Les corps qui sont soumis à son influence peuvent ne point être altérés dans leur constitution chimique, ou bien subir des altérations plus ou moins grandes; c'est de ces premiers dont nous ferons mention d'abord dans le chapitre suivant.

[1] Voyez *Composition des matières organiques.*

CHAPITRE IX.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CORPS.

158. Les corps soumis à l'action de la chaleur augmentent de volume et peuvent passer de l'état solide à létat liquide ou à l'état de gaz. La cause qui produit ces effets est connue sous le nom de *calorique ;* mais on ne peut en comprendre l'existence et se faire une idée de cet être hypothétique, que par ceux de ses effets qui sont perceptibles à nos sens. Les physiciens et les chimistes sont divisés sur la cause qui produit en nous la sensation du chaud et du froid. Les uns l'expliquent en admettant l'existence d'un fluide impondérable, qui pénètre tous les corps en s'interposant entre les molécules, ou bien en se combinant avec elles; les autres l'attribuent aux vibrations de la matière, qui se transmettent au travers d'un fluide impondérable nommé éther, comme les ondes sonores au travers de l'air. S'il ne s'agissait ici que d'examiner les effets que la chaleur produit sur les corps, il serait indifférent d'adopter l'une ou l'autre de ces opinions, car elles rendent à peu près également raison des phénomènes observés; mais il n'en est plus ainsi lorsque l'on cherche à établir des relations entre les effets du calorique et les principales propriétés chimiques de la matière, puisque ces relations ne s'établissent facilement qu'en envisageant le calorique comme un fluide impondérable.

L'illustre Lavoisier disait qu'il est difficile de concevoir les phénomènes de la chaleur, sans admettre qu'ils

sont l'effet d'une substance réelle et matérielle, d'un fluide enfin très-subtil, qui s'insinue au travers des molécules des corps et qui les écarte. Ce chimiste ajoutait qu'en supposant même que l'existence de ce fluide fût une hypothèse, elle devait être admise, puisqu'elle explique d'une manière si heureuse les phénomènes de la nature.

Disons qu'il est parti de cette manière de voir, non-seulement pour expliquer les phénomènes qui étaient déjà connus, mais encore pour prévoir d'importantes découvertes qui se sont faites successivement plus tard. En effet Lavoisier n'avait-il pas posé en principe qu'un gaz soumis à l'influence d'un corps refroidissant ou d'une certaine pression, passerait à l'état liquide ou solide, pourvu que l'un ou l'autre de ces agents fût assez puissant? Les belles expériences de MM. Faraday, Bussy et Thilorier, qui nous ont fait connaître par quels moyens on parvient à produire l'abaissement de température ou la pression suffisante pour opérer la solidification ou la liquéfaction des gaz, ne sont donc aussi en définitive qu'une application du principe énoncé par M. Lavoisier, et nous pensons qu'en l'appliquant sagement, et dans les vues qui ont dirigé dans ses travaux ce célèbre chimiste, on parviendra à faire des découvertes plus remarquables encore que celles que nous venons de rappeler. D'après ce peu de mots, on comprend qu'entre les deux hypothèses qui ont été établies au sujet du calorique, nous adoptons celle qui a produit déjà de si importants résultats et qui en fait prévoir d'autres ayant un rapport plus direct avec celles des propriétés de la matière qu'on est convenu de désigner, à tort ou à raison, sous le nom de *propriétés chimiques*[1].

[1] Ce qui est aussi de nature à nous fortifier dans l'opinion que la théorie de MM. Levoisin et Laplace est la plus rationnelle, c'est qu'elle est adoptée par l'un de nos plus célèbres géomètres, M. Poisson.

Le calorique se manifeste dans les corps de plusieurs manières différentes. Ainsi l'on dit que le *calorique est libre* ou qu'il *est latent*, c'est-à-dire *combiné*. On dit aussi *chaleur latente* et *chaleur spécifique*, expressions qui ont un sens strict et déterminé, et dont il est important de bien comprendre la valeur.

La chaleur, considérée comme sensation, n'est que l'effet que produit sur nos organes le passage du calorique qui se dégage des corps qui nous entourent, et qui contiennent du *calorique libre*. La sensation du froid est produite aussi par le calorique libre, qui passe de nos organes sur les corps environnants, lorsqu'ils sont à une température inférieure, et qui se met ainsi en équilibre avec tous les corps qui se trouvent en présence. Ce passage se fait tantôt par le contact immédiat des corps et tantôt par le rayonnement.

Tous les corps pris à poids égaux, n'absorbent pas les mêmes quantités de calorique, pour que leurs masses soient respectivement portées au même degré de chaleur. Les quantités de chaleur nécessaires pour opérer des changements égaux de température dans les corps, sont ce que l'on appelle *leurs chaleurs spécifiques*. Elles dépendent de l'intervalle qui existe entre les molécules des corps, et c'est pourquoi l'on se sert aussi du mot *capacité des corps* pour le calorique.

Quand on chauffe un corps au point de le faire changer d'état, il y a des quantités plus ou moins considérables de calorique qui deviennent insensibles au thermomètre. Chauffe-t-on de la glace, par exemple, il faut accumuler sur elle une grande quantité de chaleur, avant que sa masse n'éprouve le moindre changement de température. Tout le calorique accumulé pendant sa fusion, est ainsi employé à opérer ce changement d'état, et reste insensible au thermomètre.

L'expérience suivante peut donner une idée nette de la quantité de chaleur qui est indispensable pour fondre la glace. En prenant 1 kil. de glace et 1 kil. d'eau à 75°, et en les mélangeant, on obtient 2 kil. d'eau à 0°. 1 kilogr. de glace, pour changer d'état, exige donc une quantité de chaleur précisément égale à celle qui est nécessaire pour porter 1 kil. d'eau de 0° à 75°; 1 kil. d'eau, pour passer de 0° à l'état de vapeur, exige une quantité de chaleur suffisante pour chauffer 6 kil. 5 d'eau, de 0 à 100, et cependant le thermomètre, plongé dans cette vapeur, n'indique qu'une chaleur = à 100°. Le calorique, qui peut devenir ainsi insensible, est celui qu'on appelle *calorique latent* ou *calorique combiné*, ou enfin, *chaleur latente*. Maintenant que nous avons cherché à donner une idée de ce que l'on entend par *calorique libre* et *combiné*, nous allons examiner les phénomènes qui se passent lorsque les corps simples et composés sont soumis à l'action de cet agent. Il pourra, s'interposer entre les molécules, les éloigner et produire ainsi les phénomènes connus sous le nom de *dilatation des corps*. Il pourra aussi se combiner avec un certain nombre de corps et leur faire éprouver un changement d'état ou des modifications, dans leurs propriétés physiques et chimiques, sans toutefois altérer la composition de ces corps. Il pourra enfin se combiner avec une inégale énergie aux différents éléments d'un composé et en opérer la décomposition.

Pour bien comprendre les effets du calorique, il ne faut pas perdre de vue les principes suivants établis par Lavoisier et Laplace : « Si dans une combinaison ou « dans un changement d'état quelconque il y a une diminution de chaleur libre, cette chaleur reparaîtra « tout entière, lorsque les substances reviendront à leur

« premier état; et réciproquement, si dans la combi-« naison ou dans le changement d'état il y a augmen-« tation de chaleur libre, cette nouvelle chaleur dis-« paraîtra dans le retour des substances à leur état « primitif. »

Enfin, ces savants ont posé encore un principe plus général et plus fécond, que voici : *Toutes les variations de chaleur, soit réelles, soit apparentes, qu'éprouve un système de corps en changeant d'état, se reproduisent dans un ordre inverse, lorsque le système repasse à son premier état.*

Nous avons dit que les corps soumis à l'action de la chaleur augmentent de volume. Étant chauffés, ils occupent généralement, toutes circonstances égales d'ailleurs, un espace d'autant plus grand, que le degré de chaleur auquel on les expose est plus élevé. Il y a cependant quelques exceptions à cette règle. L'eau, par exemple, à $+ 4^\circ$ du thermomètre centigr. représente un volume moins grand que celui qu'elle occupait à 0°; d'où il faut nécessairement conclure qu'en s'élevant de 0° à $+ 4^\circ$, l'eau se contracte et échappe ainsi à la loi générale. Un phénomène à peu près du même genre s'observe dans d'autres substances que l'eau, et nous pensons qu'on ne peut assez y prêter attention.

Les expériences les plus simples démontrent qu'il y a de notables différences dans la manière dont les corps se dilatent par l'effet de la chaleur; qu'ainsi la dilatation des gaz est ordinairement plus grande que celle des liquides, et celle-ci plus grande que celle des solides.

En étudiant les phénomènes de dilatation, dans les différents états de la matière, on a trouvé qu'entre certaines limites de températures, les gaz et les vapeurs se dilatent ou se contractent de la même manière; en

sorte que des volumes égaux de gaz, de natures diverses, placés dans des circonstances parfaitement identiques, augmentent également de volume ou sont également réduits par le refroidissement.

Nous avons fait voir (§ 17) que les gaz se combinent dans des rapports simples, et en outre, que 1, 2, 4 vol. d'un gaz peuvent remplacer dans une combinaison 1, 2, 4 vol. d'un autre gaz. Si ces derniers jouissaient chacun d'une dilatation particulière, qui fût en même temps irrégulière, il serait difficile de concevoir des combinaisons et des déplacements aussi simples. Il faut donc nécessairement reconnaître l'uniformité des dilatations des gaz, du moins dans une certaine limite de température.

L'étude que l'on a faite de la dilatation des solides et des liquides n'a pas permis jusqu'à présent de présenter quelques généralités sur ce sujet. Beaucoup de physiciens pensent même que chaque corps doit avoir une dilatation qui lui est propre. Cependant si, comme M. Gay-Lussac l'a remarqué le premier, on prend les liquides à partir d'un point déterminé, celui, par exemple, où leur tension fait équilibre à la colonne atmosphérique, si, en un mot, on les saisit à leur point respectif d'ébullition, quelques-uns présenteront des contractions régulières par un abaissement uniforme de température.

Voici, d'après des expériences de M. Gay-Lussac, les contractions que des volumes égaux d'alcool et de sulfide carbonique éprouvent en les abaissant de 5 en 5° au-dessous de leur point d'ébullition.

TEMPÉRATURE au-dessous du point d'ébullition.	ALCOOL.	SULFIDE CARBONIQUE.
0	0	0
5	5,55	6,14
10	11,43	12,01
15	17,51	17,98
20	24,34	23,80
25	29,15	29,65
30	34,74	35,06
35	40,28	40,48
40	45,68	45,77
45	50,85	51,08
50	56,02	56,28
55	61,01	61,14

Par la comparaison des nombres renfermés dans ces colonnes, on voit que l'alcool et le sulfide carbonique se dilatent de la même manière. M. Gay-Lussac a observé en outre que des volumes égaux de chacun de ces liquides, pris à leur point d'ébullition, produisaient aussi des volumes égaux de vapeur.

En étudiant ce sujet sous un autre point de vue, nous avons remarqué, de notre côté, que les nombres représentant les équivalents de l'alcool[1] et du sulfide carbonique sont à peu près entre eux comme les poids de volumes égaux de ces liquides pris à leurs points d'ébullition.

Les poids de ces liquides à volumes égaux et à leurs points d'ébullition sont :: 289,48 : 478,77; et les poids de leurs équivalents :: 290,31 : 473,77.

La petite différence qui s'observe dans les rapports

[1] L'équivalent de l'alcool étant celui de M. Berzélius = $C^2 H^6 O$.

des nombres représentants les équivalents de l'un et de l'autre de ces liquides se retrouve encore dans les nombres qui expriment leur dilatation, et cette différence, à une exception près, apparaît toujours dans la même colonne, ce qui fait voir qu'elle ne peut être attribuée à un défaut d'observation.

Les expériences que nous avons faites sur les dilatations des solides et des liquides, nous prouvent qu'il existe entre elles et les groupes moléculaires une relation intime; car elles se trouvent en rapport simple avec le nombre de molécules qui existe dans l'équivalent d'un corps, en prenant 100 gr. d'oxygène pour unité.

Si nous ne publions pas maintenant ce travail, c'est qu'il présente des imperfections qui ne pourront disparaître que quand nous aurons à notre disposition des instruments plus précis que ceux que nous possédons en ce moment[1].

On pourra se faire une idée de cette relation par le tableau ci-après, dans lequel se trouvent représentées les contractions de l'éther, de l'alcool, du sulfide carbonique et de l'eau, non plus à volumes égaux, comme dans le tableau qui précède, mais avec des volumes de ces liquides, représentant à leurs points d'ébullition des quantités pondérables de matières, qui sont entre elles comme leurs équivalents, 100 gr. d'oxygène étant = à l'unité. Ces contractions ont été calculées d'après des résultats obtenus par M. Gay-Lussac, lesquels sont consignés dans les *Annales de physique et de chimie*, t. II, p. 134.

Pour établir ce calcul nous avons admis que

P = l'équivalent ou le poids relatif du liquide;

V = le volume;

[1] Ces instruments, nous les attendons depuis longtemps de l'obligeance d'un habile ingénieur de Paris.

D = la densité au point d'ébullition;
P = VD, d'où

$V = \frac{P}{D}$ ou les volumes des équivalents de ces liquides à leurs points d'ébullition.

Les contractions ou dilatations de ces volumes ont été obtenues en multipliant le volume V par les nombres fournis par l'expérience à M. Gay-Lussac, lesquels expriment les contractions de chacun de ces liquides, à partir de leurs points d'ébullition.

TEMPÉRATURE au-dessous du point d'ébullition du liquide.	ÉTHER SULFURIQUE. P=468gram,15 V=671c cub,28 contraction.	ALCOOL. P=290gram,31 V=393c cub,01 contraction.	SULFIDE CARBONIQUE. P=478gram,77 V=391c cub,90 contraction.	EAU. P=112gram,4[illegible] V=117c cub,0[illegible] contraction.
0	0	0	0	0
5°	5,47	2,18	2,40	0,39
10°	10,85	4,49	4,71	0,77
15°	16,22	6,88	7,05	1,23
20°	21,36	9,57	9,33	1,77
25°	26,27	10,46	11,62	1,88
30°	31,16	13,65	13,74	2,21
35°	34,95	15,83	15,86	2,52
40°	39,45	17,95	17,94	2,82
45°	43,96	19,98	20,02	3,10
50°	48,34	22,02	22,06	3,34
55°	52,62	23,98	23,96	3,58
60°	»	24,92	25,95	3,80
65°	»	27,80	»	3,98
70°	»	29,45	»	4,15
75°	»	31,48	»	4,30

Les recherches auxquelles nous nous sommes livré

sur les volumes réels ou hypothétiques de vapeurs des équivalents des corps simples et composés, nous ont démontré que si l'éther, l'alcool et le sulfide carbonique pouvaient être réduits en vapeur sans contractions moléculaires au moment de leur changement d'état, on obtiendrait pour chacun de leurs équivalents des volumes qui seraient entre eux comme les nombres ci-après :

1 vol. vapeur d'eau;
6 vol. vapeur d'alcool;
6 vol. vapeur de sulfide carbonique;
12 vol. vapeur d'éther.

Or, on remarquera que les contractions de ces liquides sont sensiblement les mêmes pour chaque volume hypothétique. En effet, la contraction qu'éprouve 1 éq. d'alcool ou de sulfide carbonique, étant divisée par 6, on obtient sensiblement le nombre exprimant la contraction de l'eau pour un même nombre de degrés de chaleur. La contraction de 1 éq. d'éther, étant divisée par 2, produit un quotient qui se rapproche du nombre représentant la contraction de l'alcool et du sulfide carbonique, et cette même contraction de l'éther, divisée par 12, fait aussi connaître la contraction de l'eau.

Observons toutefois que si les nombres qui représentent la dilatation de l'éther sont un peu trop élevés, cela tient à ce que M. Gay-Lussac n'a pu, à l'époque où il a fait ses expériences sur ce corps, opérer sur de l'éther parfaitement pur, puisque ce n'est que depuis peu d'années que l'on connaît toutes les précautions qu'il faut prendre pour l'obtenir sans mélange d'aldéyde.

Comme des volumes égaux de gaz à égalité de condition renferment des équivalents ou sous-multiples de ces équivalents, la dilatation des gaz est la même pour

tous, comme aussi elle est encore la même pour les liquides qui, à leur point d'ébullition, renferment des quantités de matières qui sont entre elles comme leurs équivalents; il était donc tout naturel qu'on retrouvât cette même relation dans tous les corps solides et liquides, puisque la dilatation est une propriété essentiellement moléculaire.

Du calorique combiné.

159. Les corps, étant chauffés, peuvent, en se combinant au calorique, éprouver des changements d'état, et ceux de ces états qui sont les plus apparents pour nous, sont l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide; mais, indépendamment de ces trois états, il en existe encore d'autres qui ne rentrent dans aucune de ces catégories.

On suppose que dans l'état gazeux les molécules des corps sont tenues à distance par la force expansive du calorique, qu'elles sont plus rapprochées dans les liquides; qu'ainsi elles s'y meuvent moins facilement, et qu'enfin, dans les solides, elles sont plus rapprochées, mais sans être cependant en contact immédiat; car la contraction qu'un solide éprouve lorsqu'on le refroidit, prouve qu'il y a entre ses molécules un intervalle d'autant plus grand, qu'elles peuvent se rapprocher davantage. Conséquemment si par le refroidissement un corps solide peut à la même température se présenter à nos yeux doué de propriétés différentes, il faut nécessairement en conclure que dans cet état il y a des nuances qu'il n'est pas toujours facile de saisir. Le carbone en est un exemple frappant, car il peut se présenter à l'état solide avec des propriétés bien opposées. En effet, l'éclat, la dureté, la densité

et la texture du charbon, peuvent varier suivant les circonstances où il a été mis en liberté. Relativement à la densité du carbone, nous voyons que, dégagé d'une de ses combinaisons, elle est = à 1,756
à l'état de graphite .... = à 2,321
à l'état de diamant .... = à 3,55.

On ne remarque pas sans intérêt que la densité du carbone dans ces différents états, est représentée par des nombres qui se rapprochent beaucoup des sous-multiples du diamant, lequel offre la plus grande densité.

A l'état solide le soufre peut se présenter sous deux formes différentes, et, par conséquent, avec des densités qui ne sont pas les mêmes. Ce corps à l'état liquide affecte un état physique que ne possèdent point d'autres corps. Chauffé légèrement, il se liquéfie, et reste très-fluide; chauffé davantage, il devient mou et visqueux comme de la mélasse, et conserve momentanément cet état s'il est refroidi brusquement.

L'état de l'eau dans les brouillards n'est point encore déterminé par les physiciens; mais il est certain qu'elle n'y est ni à l'état liquide ni à celui de vapeur, car dans le premier cas elle ne pourrait pas rester en suspension dans l'air, et dans le second elle serait invisible.

Nous devons donc conclure de ces faits qu'indépendamment des trois états que l'on reconnaît à la matière, qui sont dus aux combinaisons qu'elle forme avec le calorique en différentes proportions, et dont la stabilité est plus ou moins grande, il existe encore des états intermédiaires non encore bien étudiés et qu'il est plus difficile d'apprécier.

Étudions d'abord les cas où nous pouvons suivre les modifications que les corps éprouvent.

Tous les corps solides, sans exception, pourraient être

liquéfiés, si d'une part il nous était donné de produire une chaleur suffisante pour opérer ce changement, et si de l'autre, on était en possession de vases assez réfractaires pour pouvoir les contenir. Le carbone est le seul corps qui jusqu'ici ait résisté à l'action de la chaleur la plus intense que nous ayons pu produire, sans entrer en fusion. Cela tient, d'une part, à ce que le carbone se combinant avec l'oxygène, il ne peut être fondu qu'à l'abri du contact de l'air, et, de l'autre, à ce que tous les vases qui pourraient le renfermer sont plus fusibles que le charbon lui-même.

Tous les corps liquides que la nature renferme, et un grand nombre de ceux que l'on forme dans les laboratoires, peuvent être gazéifiés.

Si l'on avait à sa disposition des corps refroidissants très-énergiques, ou une force mécanique assez puissante, chacun des corps connus pourrait être amené à volonté, d'abord à l'état liquide, puis à l'état solide; mais il n'en est pas ainsi, et la tendance de la matière pour le calorique est quelquefois même si prononcée, que par aucun moyen direct on ne peut lui soustraire assez de calorique pour qu'elle cesse de conserver l'état liquide ou gazeux.

Les corps gazeux qui, à l'abri de l'influence de toute matière étrangère, ne peuvent jamais passer à l'état liquide, sont, parmi les corps simples, l'oxygène, le nitrogène et l'hydrogène.

Les corps qui restent à l'état gazeux à la température et à la pression ordinaires, mais qui peuvent être liquéfiés soit par un abaissement de température, soit par une forte pression, sont, parmi les corps simples, le chlore et le cyanogène.

Parmi les corps composés binaires, ce sont les suivants :

Oxyde nitreux,
— nitrique,
— chlorique,
— carbonique;
Acide sulfureux,
— carbonique;
Sulfide hydrique;
Sélénide hydrique;
Telluride hydrique;
Fluoride borique,
— silicique;

Chloride borique,
— cyanique,
— hydrique;
Brômide hydrique;
Iodide hydrique;
Cyanide hydrique;
Phosphure tri-hydrique;
Arséniure tri-hydrique;
Nitrure tri-hydrique;
Carbure bi-hydrique,
— tetra-hydrique.

Les corps simples et les corps composés peuvent former avec le calorique des combinaisons stables dans de certaines limites de température. Depuis la glace fondante, par exemple, jusqu'au point d'ébullition du mercure, qui bout à 360° centig., on trouve des corps solides et liquides, lesquels, à des degrés compris dans ces deux limites de température, passent à l'état de vapeur et s'y maintiennent. Il en est d'autres qui peuvent se volatiliser à des degrés supérieurs, mais dont les points d'ébullition ou de vaporisation ne sont pas aussi rigoureusement déterminés. Parmi les corps simples qui se trouvent renfermés dans la première catégorie, on trouve :

ÉTAT des corps à la température et à la pression ordinaires.	*Corps qui à la pression ordinaire se réduisent en vapeur aux températures ci-après :*	
Solide...	Soufre	316°
Liquide.	Brôme	47°
Solide...	Iode	115°
	Phosphore	290°
	Arsenic	180°
Liquide.	Mercure	360°

Ceux des corps simples qui peuvent se volatiliser à des températures supérieures sont :

Solide...	Sélénium	rouge.
	Tellure	600°
	Potassium	rouge.
	Sodium	rouge.
	Zinc	rouge blanc.
	Cadmium	au-dessus du mercure.

Les corps composés qui peuvent exister à l'état de vapeur aux degrés de chaleur compris entre la limite de 0° à 360, sont :

Solide...	Acide sulfurique anhydre	+25°
	— sélénieux	indéterminé.
	— tellureux	indéterminé.
	— chrômique	indéterminé.
	— osmique	indéterminé.
Liquide.	Oxyde hydrique	100°
Solide...	— arsénieux	indéterminé.
	— antimonique	indéterminé.
Liquide.	Acide nitrique	indéterminé.
	— nitreux	indéterminé.

Parmi les composés sulfurés :

Liquide.	Sulfide carbonique	45°

Parmi les composés chlorurés, fluorurés et iodurés :

Liquide.	Chloride sulfureux et hypo-sulfureux	+64°
	— phosphoreux	+72°
Solide...	— phosphorique	au-dessous de +100°
Liquide.	— silicique	au-dessous de +100°
	— antimonique	au-dessous de +100°
Solide...	Chlorure antimonique	indéterminé.
Liquide.	Chloride stannique	+120°
	— titanique	+135°

lide…	Chloride cyanique	+ 190°
quide.	Fluoride hydrique	+ 30°

Parmi les composés carbonés et oxy-carbonés d'ori-
e organique :

ide…	Huile douce de vin	+ 260°
	Eupiôme	+ 169°
uide.	Huile de caoutchouc	+ 90°
	Naphte	+ 855°
ide…	Naphtaline	+ 212°
	Créosote	+ 203°
uide.	Huile essentielle de citron	+ 174°
	Huile de moutarde	+ 143°
	Huile de pommes de terre	+ 131°
ide…	Huile de menthe poivrée	+ 208°
uide.	Huile de térébenthine	+ 156°
ide…	Acide acétique	+ 120°
uide.	— formique	+ 100°
	— lactique	+ 250°
	— succinique	+ 235°
ide…	— camphorique	+ 235°
	— benzoïque	indéterminé.
	Benzone	+ 250°
	Acétone	+ 56°
	Acide phocénique.	volatils au-dessus de + 100°
	— buthytirique	
	— caproïque	
uide.	— valerianique	132°
	Alcool	78°
	Éther	35°
	Chlorure éthilique	11°
	Brômure éthilique	indéterminé.
	Iodure éthilique	68°
	Cyanure éthilique	82°

Liquide.	Sulf-hydrate éthilique	62°
	Huile des Hollandais........	85°
	Nitrite éthilique	21°
	Acétate éthilique...........	71°
	Acétal	75°
	Formiate éthilique	56°
	Oxalate éthilique............	183°
	Benzoate éthilique.........	209°
	Succinate éthilique.........	214°
	Hydrate méthilique	66°
	Iodure méthilique..........	40 à 50
	Sulfate méthilique	188°
	Nitrate méthilique	66°
	Benzoate méthilique........	198°
Solide...	Oxalate méthilique.........	161°
	Acétate méthilique	58°
Liquide.	Chloral	94°
Solide...	Chloral insoluble	150°
Liquide.	Chloro-forme	61°

Parmi les composés salins :

Sulfate hydrique...........	326°
Nitrate hydrique.........	variables selo[n] les quantité[s] d'eau.
Iod-hydrate oxy-hydrique. .	
Chlor-hydrate oxy-hydrique	

Les composés binaires du premier et du second [or]dre, qui sont susceptibles de se volatiliser à des tem[pé]ratures supérieures à celle de 360°, appartiennent [en] partie à la classe des composés chlorurés et en pa[rtie] à celle des composés sulfurés.

L'on trouve, en effet, un assez grand nombre de c[hlo]rures volatils à une haute température. Nous cite[rons] notamment les chlorures cadmique, zincique, ferr

aluminique, cadmique, mercurique, mercureux, plombique; les sulfures mercurique et antimonique.

Les corps qui s'offrent à nous à l'état solide peuvent, comme nous l'avons déjà dit, se combiner au calorique et passer à l'état liquide. Mais comme les corps, tant simples que composés ne sont pas comparables entre eux, nous les diviserons en corps fusibles à la température rouge ou au-dessous, et en corps infusibles ou qui n'entrent en fusion qu'à une température supérieure à celle du rouge. Il est des corps composés qui, étant portés à une certaine température, changent d'état, mais ne subissent aucune décomposition. D'autres soumis à l'action de la chaleur, subissent un changement d'état, mais ne peuvent exister qu'autant qu'on les chauffe jusqu'à un certain degré. Ces derniers corps ne devant pas être confondus avec les précédents, nous les signalerons au moyen du signe *.

Les corps simples fusibles au-dessous de la chaleur rouge, sont :

Soufre	+ 108°
Sélénium	+ 108°
Iode	+ 107°
Tellure	+ 210°
Phosphore	+ 43°
Potassium	+ 58°
Sodium	+ 90°
Zinc	+ 360°
Plomb	+ 260°
Bismuth	+ 256°
Magnésium	température peu élevée.
Cadmium, Antimoine, Baryum	rouge naissant.

Les corps composés fusibles à la température et au-dessous, sont :

Acide arsénieux,
— phosphorique,
— borique;
Oxyde potassique;
Hydrate potassique;
Oxyde sodique;
Hydrate sodique;
Oxyde plombique,
— bismuthique;
Sulfure phosphoreux,
— arsénieux,
— potassique,
— sodique,
— lithique,
— antimonique,
— plombique,
— bismuthique,
— argentique;
Fluorure potassique;
Chlorure sodique,
— lithique,
— calcique,
— plombique,
— argentique.

Enfin, tous les alliages formés par les métaux sont eux-mêmes fusibles.

Parmi les composés salins, ce sont les :

Nitrates potassique *,
— sodique *,
— barytique *,
— strontique *,

Nitrates calcique *,
— argentique *;
Sulfate potassique;
Bi-sulfate potassique * plus fusible que le sulfate;
Chlorate potassique *,
— sodique *;
Phosphate potassique...
— sodique......
— plombique...
— bismuthique.
} et le plus grand nombre des bi-posphates;
Borate potassique.......
— sodique.........
— plombique.......
— bismuthique.....
} et le plus grand nombre des borates et surtout des bi-borates;
Chrômate potassique,
— sodique;
Tungstate potassique,
— sodique.

Les composés d'origine organique fusibles sont :

Sucre .... à + 120° *;
Acide acétique *,
— benzoïque *,
— succinique *,
— margarique *,
— stéarique *;
Cire *;
Graisse *;
Stéarine *;
Cétine *.

Les corps simples et composés qui n'entrent en fusion qu'à des degrés de chaleur supérieurs à celui de la chaleur rouge, sont :

Corps simples.

Argent	....	20° W.
Cuivre	....	27° W.
Or	....	32° W.
Aluminium	...... moins fusible que le carbure de fer.	
Glucinium	...... difficile à fondre.	
Fer	....	130° W. 150° W.
Cobalt	.... à une température inférieure.	

Pour les autres métaux, voyez le tableau *E*.

Les alliages et les combinaisons de ces mêmes métaux n'entrent en fusion qu'à une température excessivement élevée, à moins que leurs composés binaires ne renferment, comme éléments *électro-négatifs*, le fluor, le chlore, le brôme et l'iode, ou ne soient des composés du second ordre, formés par les acides borique et phosphorique, ou bien enfin par les oxydes potassique, sodique, plombique ou bismuthique.

Nous avons dit, au commencement de ce chapitre, que les corps sont susceptibles d'éprouver des changements d'état d'un autre ordre que ceux qui se manifestent à nos sens par le passage des corps de l'état solide à l'état liquide ou gazeux, et que ces changements sont nécessairement dus à l'action du calorique. Entrons dans quelques développements à ce sujet, avant que d'envisager dans leur ensemble les phénomènes qui se passent au moment où ces changements s'opèrent.

Un corps étant chauffé, peut subir des changements d'état qui ne se manifestent plus que par des modifications survenues soit dans ses propriétés physiques, soit dans ses propriétés chimiques.

Ces modifications qui sont la preuve d'un changement d'état moléculaire, sont perceptibles à nos sens :

1° Par un changement de couleur;

2° Par la densité qui peut augmenter;

3° Par la fusibilité;

4° Par la texture ou la forme;

5° Par la manière dont se comporte un corps par rapport aux autres;

6° Et enfin par un changement survenu dans la capacité de saturation.

Passons successivement en revue ces divers genres de changement d'état.

Il est plusieurs corps qui, chauffés jusqu'à un certain degré, peuvent perdre une de leurs principales propriétés physiques, la *couleur :* ainsi, l'*oxyde zincique*, de blanc qu'il est à la température ordinaire, se colore peu à peu en jaune, par l'effet d'une haute température.

L'*acide hypo-nitrique* à une température de — 22° est incolore; mais porté à quelques degrés supérieurs, il se colore, et passe par une série de nuances qui se développent à mesure que la température s'élève.

L'*oxyde mercurique*, porté progressivement à une température inférieure à celle où il se décompose, change de couleur; de rouge orangé devient violacé, et conserve cette dernière couleur pendant tout le temps qu'il se trouve soumis à l'influence calorifique.

L'*iodure mercurique* est rouge. Porté à une température suffisamment élevée, il perd sa couleur primitive et devient jaune. Dans ce nouvel arrangement moléculaire, il peut passer à l'état liquide ou à celui de vapeur.

Le *soufre* chauffé se fond à 107°. A ce degré de chaleur il est très-liquide, et affecte une couleur jaune serin. Chauffé davantage, l'intensité de sa couleur augmente, et, en passant au rouge, il finit par devenir rouge-brun très-intense.

Nous pourrions citer ici un très-grand nombre de corps simples et composés, dont la couleur varie avec les conditions de température auxquelles on les soumet, faire voir que tantôt l'intensité de la couleur augmente avec la température, et que tantôt c'est le contraire, c'est-à-dire que la couleur, foncée d'abord, devient plus claire par une élévation de température, et qu'enfin la couleur peut quelquefois rester stable sous l'influence même d'une température élevée. Le soufre, par exemple, étant soumis à l'action de la chaleur, conserve pendant un certain temps, à la température ordinaire, la couleur qu'il affecte; mais peu à peu il repasse à son état ordinaire.

On a admis généralement que le calorique accumulé sur un corps a pour effet d'éloigner les molécules les unes des autres. C'est en partant de cette supposition que l'on a été conduit à la découverte de l'instrument le plus précieux que nous ayons pour évaluer la chaleur; nous voulons parler du thermomètre.

Cependant cette règle n'est pas tellement générale qu'il ne soit possible d'y trouver quelques exceptions. Ainsi l'eau, comme nous l'avons fait remarquer, augmente de densité, lorsqu'elle est portée de son point de fusion à $+4°$. L'eau n'est pas le seul corps qui présente un phénomène de ce genre, ni celui qui l'offre avec le plus d'intensité. L'argent, chauffé et porté au rouge, entre en fusion, et augmente aussi de densité, car son volume à l'état liquide est moindre que celui qu'il occupait à l'état solide. Si, au moment où il est sur le point de se solidifier, on vient à mettre un sphéroïde de ce métal fondu au contact de l'air froid, les surfaces en contact avec le milieu refroidissant venant à se solidifier, conservent au sphéroïde la forme qu'il avait étant fondu. Or, si, comme nous l'avançons, l'ar-

gent fondu est plus dense que l'argent solide, une tension devra s'exercer à l'intérieur d'une manière assez puissante pour vaincre sur un point la résistance que lui oppose la couche du métal solidifié; et la matière encore liquide jaillira alors par le point qui offre le moins de résistance. C'est de cette manière que nous nous représentons le phénomène du rochage, observé si fréquemment par les essayeurs d'or et d'argent, quand ils procèdent à la détermination du titre de ces matières précieuses par la voie sèche. L'explication que nous venons de donner du rochage a des faits en sa faveur. En effet, le calcul nous ayant fait voir que la densité reconnue par expérience à l'argent, est moindre que celle qu'indique la théorie, nous avons fait rocher à dessein des sphéroïdes d'argent dans le fourneau à coupelle, parce qu'il nous semblait qu'en ajoutant à la densité de l'argent le poids du métal projeté, on devait se rapprocher du nombre indiqué par le calcul; ou bien encore que le poids de la matière totale devait être à celui de la matière séparée de la partie rochée, comme le nombre représentant la densité calculée à celui de la densité déterminée par l'expérience.

La densité calculée est = à 12,06
Celle obtenue par expérience............. 10,47

La moyenne de plusieurs expériences faites sur des boutons d'argent qu'on a fait rocher avec intention, nous a donné le nombre suivant :

Poids du sphéroïde avec la matière rochée 955
Poids du sphéroïde dégagé de la matière rochée . 887

Ces nombres 955 et 887 sont entre eux : : 10,47 : 11,95. Ce dernier chiffre 11,95 se rapproche beaucoup, comme on le voit, de 12,06.

Si cette preuve d'une augmentation de densité de

l'argent par l'effet de la chaleur, pouvait laisser encore quelque incertitude, le fait que nous allons citer serait de nature à entraîner la conviction.

Lorsqu'on soumet des lingots d'argent à l'action de la chaleur, en vue d'en opérer la fusion, on peut toujours remarquer que les portions de lingots qui fondent les dernières viennent flotter à la surface du bain. Le même phénomène s'observe encore, si, à un bain d'argent en fusion, l'on ajoute un lingot du même métal, car celui-ci surnagera tant qu'il ne sera pas fondu.

Le chlorure argentique présente la même particularité; convenablement chauffé dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, le chlorure argentique entre en fusion; si, lorsqu'il est arrivé à ce point, on le laisse refroidir, il se dilate et augmente tellement de volume, qu'il se produit un jet de matière quelquefois égal au tiers de la longueur de la colonne du chlorure argentique fondu.

Le bismuth fondu présente aussi une densité plus grande qu'à l'état solide.

Ne remarque-t-on pas de même qu'à mesure qu'on fait subir au charbon l'action d'une température élevée, il se contracte, et qu'alors, par sa densité du moins, il se rapproche du diamant.

Si l'on opère la fusion du nitre sans faire éprouver de décomposition à ce sel, il y a contraction de volume. La preuve qu'il en est ainsi, c'est que pendant le refroidissement, la surface du bain devient convexe.

Le pyromètre de Wedgewood a été construit sur la propriété que possède l'argile d'éprouver une contraction par l'effet de la chaleur.

Les faits que nous venons de citer doivent suffire pour constater que la chaleur peut avoir pour résultat de faire [illegible]x corps qui en subissent l'action un change-

ment dans leur densité, laquelle doit être nécessairement en relation avec leur arrangement moléculaire.

Fusibilité. Un corps exposé pendant un certain temps à l'influence calorifique, perd peu à peu la propriété qu'il avait de fondre. Ce changement s'observe particulièrement dans les corps composés.

Tout le monde sait que le verre devient d'autant moins fusible, qu'il est chauffé plus longuement. On a expliqué ce phénomène, en l'attribuant à la perte d'une certaine quantité d'oxyde potassique et d'oxyde sodique, composés qui figurent au nombre des bases du verre. Je ne puis adopter cette opinion, puisqu'il est des faits qui prouvent, au contraire, que cette particularité tient à un autre arrangement moléculaire, résultant de l'action de la chaleur ; je citerai, pour exemple, que quand on fait un mélange de silice, d'alumine et de carbonate de soude, atome pour atome, et qu'on soumet ce mélange à l'action de la chaleur, on peut, suivant qu'il est chauffé brusquement ou plus ou moins lentement, en opérer la fusion complète, ou bien rendre cette matière presque infusible.

Cette propriété est si bien reconnue, que lorsqu'un fourneau est nouvellement construit, on conseille de le chauffer lentement et longtemps, de n'élever que progressivement la température, et cela parce que la chaleur ainsi conduite a pour effet de rendre les briques infusibles. C'est par la même raison que, pour obtenir des briques réfractaires, on fait usage de débris d'anciennes briques qui ont déjà éprouvé le changement d'état physique que nous signalons.

L'étude que nous avons faite de l'air chaud employé dans les hauts fourneaux pour le traitement des minerais de fer, nous a convaincu que la cause qui influe le plus sur les résultats obtenus est essentiellement

liée à la fusibilité des silicates; celle-ci est plus grande dans les fourneaux à air chaud, parce que les fondants arrivant sur le point du fourneau qui est porté à la plus haute température, éprouvent une fusion brusque. Le fer, dans cette opération, est immédiatement mis à nu, et s'unit facilement avec le carbone, qui lui est nécessaire pour constituer la fonte.

Texture. La chaleur fait subir à de certains corps un changement d'état moléculaire, perceptible à nos yeux par une modification dans la forme cristalline ou la texture.

Le verre qui, comme nous l'avons dit, perd sa fusibilité par l'action d'une température prolongée, acquiert en même temps une texture nouvelle, qui est une seconde indication du changement d'état que lui fait éprouver la chaleur. La matière qui le composait estd'abord amorphe; mais elle contracte peu à peu un autre arrangement moléculaire, et des cristaux réguliers se forment sans que le verre passe à l'état liquide.

Le soufre fondu, abandonné à lui-même, cristallise par le refroidissement. Les cristaux isolés qui en résultent affectent une forme régulière, incompatible avec la forme du soufre obtenu d'une dissolution de sulfide carbonique du soufre cristallisé, que l'on trouve dans le voisinage des volcans.

Le sulfate niccolique peut se déposer au sein de sa dissolution concentrée; il affecte alors une forme régulière qui lui est propre; mais suivant que sa cristallisation s'effectue à tel ou tel degré de température, les formes cristallines de ce sel n'ont entre elles aucun point de ressemblance.

L'arragonite et le spath d'Islande constituent les deux types de la chaux carbonatée. L'arragonite chauffée prend la forme du spath; par conséquent ces deux

formes de la chaux carbonatée sont dues à l'effet d'une élévation de température.

Enfin, l'acide arsénieux étant chauffé, entre en fusion et constitue une masse vitrifiée, transparente, qui devient peu à peu opaque, etc.

Il est présumable qu'à mesure qu'on étudiera plus attentivement la matière, une foule de corps présenteront des particularités de ce genre.

Le charbon mis en contact avec certains gaz, particulièrement avec ceux qui sont les plus solubles dans l'eau, les absorbe en les condensant, et les fait passer à un état encore inconnu. Cette propriété est en relation avec la porosité du charbon, qui sera d'autant plus grande, que le carbone n'aura pas subi l'action d'une très-haute température.

La propriété que possède le carbone, de condenser les gaz, se retrouve dans un grand nombre de corps simples et composés.

Dœbereiner ayant fait voir que le platine en éponge a le pouvoir d'enflammer un mélange d'hydrogène et d'oxygène, MM. Dulong et Thénard démontrèrent bientôt après que cette propriété n'était pas inhérente au platine seulement, mais qu'un grand nombre de substances simples et composées la possédaient aussi, quoique à des degrés de chaleur différents. Tout ce que l'on a appris depuis sur ces importants phénomènes prouve que tous les corps sont aptes à condenser les gaz avec une énergie d'autant plus grande, que les corps condenseurs n'ont pas subi l'influence d'une haute température. Ainsi, par exemple, le platine laminé ne possède qu'une action insensible, tandis que l'éponge de platine provenant de la calcination du chlorure platinico-ammonique en a une assez grande, et que le *noir de platine* (platine obtenu par la réduction du sel

platinico-sodique au moyen de l'alcool) possède au plus haut degré la propriété d'enflammer le mélange détonnant, d'hydrogène et d'oxygène.

En résumé, un corps qui, dans un état donné, peut condenser un gaz, perd toujours cette propriété par l'effet de la chaleur.

Ce même agent fait éprouver à certains corps des changements qui deviennent évidents par de notables modifications dans leurs propriétés chimiques.

Les oxydes stannique, chrômique, aluminique et ferrique ayant été préparés dans des circonstances convenables, se trouvent associés avec une certaine quantité d'eau, et se dissolvent alors très-facilement dans des acides choisis à cet effet. Lorsque ces oxydes sont chauffés, ils perdent leur eau; portés à un certain degré de chaleur, ils deviennent tout d'un coup plus ou moins incandescents, et à partir de ce point, ils ont perdu la propriété de se dissoudre dans les acides, et ne peuvent même plus la recouvrer que dans des circonstances particulières, où l'eau leur est présentée dans un état convenable.

Le sulfate calcique se combine avec l'eau: si l'on chauffe ce sel à un degré convenable, il abandonne cette eau, mais en conservant la propriété de la reprendre. Il perd au contraire cette précieuse propriété si la température est poussée trop loin.

Contentons-nous de ces exemples, pour établir en thèse générale que les corps soumis à l'action de la chaleur peuvent perdre momentanément leurs propriétés chimiques', pour en contracter de nouvelles.

Enfin, la chaleur produit encore sur les corps un autre changement d'état, rendu évident par la différence qui existe dans leur capacité de saturation. Un sel hydraté étant chauffé, perd une certaine quantité ou

la totalité de l'eau qu'il contenait d'abord. Si plus tard il vient à se combiner de nouveau avec elle, ce ne sera plus dans les mêmes proportions; elles seront ou moindres ou plus grandes, mais dans tous les cas les nombres exprimant cette différence suivront toujours une progression régulière.

Maintenant que nous avons passé en revue les changements d'état des corps qui sont apparents ou non-apparents, et dus l'un et l'autre à l'influence du calorique, il convient que nous examinions ces premiers changements dans ce qu'ils ont de plus essentiel, en établissant autant que possible quelques relations entre les effets calorifiques et la matière sur laquelle on les observe, celle-ci étant envisagée d'une part sous le point de vue de l'ordre de combinaison auquel elle appartient, s'il s'agit d'un corps composé, et de l'autre sous celui des rapports pondérables ou des équivalents chimiques.

Commençons par l'examen des phénomènes qui ont lieu au passage des corps à l'état gazeux, ou réciproquement de celui-ci à l'état liquide et solide.

Tous les corps qui passent à l'état gazeux absorbent une certaine quantité de chaleur, qu'ils rendent latente: en repassant de ce dernier état à l'état liquide ou solide, ils dégagent précisément la quantité de chaleur qu'ils avaient d'abord absorbée. Or, si nous recherchons quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour que chaque corps puisse subir ce changement d'état, et quel est le rapport qui peut exister entre cette quantité et le volume de vapeur que fournit un corps, nous trouvons que tous deux sont en relation immédiate avec les équivalents chimiques, ceux-ci produisant des volumes déterminés de vapeur. En effet, en prenant les résultats directs des expériences des physiciens et des chimistes les plus habiles, on trouve que le volume de vapeur que produi-

sent les équivalents de chaque corps, en partant de 100 gr. d'oxygène pris pour unité, est sensiblement égal à 70 litres de vapeur à 0 temp. et 0,76 de pression, ou à un multiple de ce nombre par 2 ou 4, c'est-à-dire = 140 litres ou 280. Les nombres qui s'en écartent le plus se rencontrent presque toujours dans des corps dont on a pris la densité de la vapeur par le procédé de M. Dumas, et la différence est toujours en moins.

Quelques densités observées par M. Gay-Lussac conduisent à un nombre un peu plus élevé que 70 lit. C'est au reste ce dont on pourra juger par le tableau suivant :

NOMS DES CORPS.	FORMULES.	ÉQUIVALENTS à 100 gramm. d'oxygène.	NOMBRE de litres de vapeur à 0° et 0°,76 de pression.
Oxygène	O	100,00	69,08
Hydrogène	H	12,479	139,74
Nitrogène	N	177,04	139,66
Chlore	Cl	442,66	137,932
Brôme	Br	978,31	139,634
Iode	I	1579,50	139,738
Cyanogène	Cy	329,09	140,405
Acide sulfureux	$\ddot{S}$	401,16	138,199
Oxyde de carbone	$\dot{C}$	176,44	139,63
Acide carbonique	$\ddot{C}$	276,44	139,63
Oxyde nitreux	$\dot{\underline{N}}$	277,04	140,25
Oxyde nitrique	$\ddot{\underline{N}}$	377,04	279,38
Hydrogène sulfuré	$H^2 S$	213,65	138,06
Eau	$H^2 O$	112,48	139,63
Sulfide carbonique	$S^2 C$	478,77	139,40
Alcool	$C^4 H^{12} O^2$	580,61	277,26
Éther	$C^4 H^{10} O$	468,15	137,32
Éther méthylique	$C^2 H^6 O$	290,55	138,91

…s DES CORPS.	FORMULES.	ÉQUIVALENTS à 100 gramm. d'oxygène.	NOMBRE de litres de vapeur à 0° et 0°,76 de pression.
…alique.........	$C^4 H^{10} O + C^2 O^3$	921,02	139,04
…e..............	$C^3 H^7 O^2 N$	561,81	137,75
…hosphoré (Rose).	$H^6 P^2$	429,72	272,06
…...............	Hg	2531,65	279,35
…aque..........	$H^6 N^2$	214,47	276,66
…ro-chlorique....	$H^2 Cl^2$	455,13	280,85
…ydriodique......	$H^2 I^2$	1591,98	279,47
…ydro-cyanique ..	$H^2 Cy^2$	342,39	278,12
…ène arsénié	$H^6 As^2$	977,52	275,66
… arsénieux	$Cl^6 As^2$	2268,04	276,15
…enzoïque	$C^4 H^{10} O + C^{14} H^{10} O^3$	1546,28	219,79
…e bois	$C^2 H^8 O^2$	403,00	276,14
… méthylique....	$C^2 H^6 Cl^2$	633,20	280,82
…néthylique......	$C^2 H^6 I^2$	1770,05	279,41
… méthylique.....	$C^2 H^6 O + C^4 H^6 O^3$	934,10	280,69
…e méthylique....	$C^2 H^6 O + C^{14} H^{10} O^3$	1724,85	281,32
…e méthylique ...	$C^2 H^6 O + C^2 H^2 O^3$	756,05	279,26
…ydro-chlorique ..	$C^4 H^{10} Cl^2$	811,25	281,47
…ydriodique......	$C^4 H^{10} I^2$	1948,10	273,90
…itreux	$C^4 H^{10} O + N^2 O^3$	945,06	277,08
…lor-oxycarboniq.	$C^4 H^{10} O + C^4 O^3 Cl^2$	1364,02	277,60
…cétique.........	$C^4 H^{10} O + C^4 H^6 O^3$	1112,15	279,15
…...............	$C^4 H^2 Cl^6 O^2$	1846,05	276,99
…ine...........	$C^{20} H^{16}$	1630,04	277,12
… de térébenthine.	$C^{20} H^{32}$	1730,05	279,45
…le méthylène....	$C^2 H^6 O + \dddot{S}$	791,07	133,53
… borique.......	$Fl^6 Bo$	837,61	271,09
… silicique.......	$Fl^6 Si$	978,71	210,814
… stannique	$Cl^4 Sn$	1620,594	135,59
… silicique.......	$Cl^6 Si$	1605,27	208,04

Pour ce qui est de la quantité de chaleur absorbée dans le passage d'un corps à l'état de gaz, on sait, d'après M. Despretz, lequel, par une méthode à lui, a expérimenté sur quatre corps, l'eau, l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, que la chaleur qu'abandonne un poids connu de vapeur en se condensant, paraît être en raison inverse de la densité de la vapeur.

Le procédé qu'a suivi M. Despretz pour la détermination des chaleurs latentes des vapeurs étant d'une application très-délicate, et nécessitant à notre avis beaucoup de corrections, nous en avons cherché un autre, qui fût de nature à fournir des résultats plus immédiatement appréciables par l'expérimentateur. Celui auquel nous sommes arrivé est si simple et si facile, qu'en moins de dix minutes il est possible de déterminer la chaleur latente de cinq à six corps. Ce procédé consiste à prendre une masse bien déterminée de mercure, et à la porter à un degré de température de 30 à 40° plus élevé que celui du point d'ébullition du liquide ou du solide dont on veut connaître la chaleur latente de la vapeur. Ce degré établi à l'aide d'un bon thermomètre, on étudie le refroidissement que la masse en question éprouve, en y versant un poids ou un volume déterminé d'un corps à son point d'ébullition.

Les belles expériences de M. Gay-Lussac sur la dilatation de l'eau, de l'alcool, etc., nous apprennent que ces liquides sont comparables entre eux à leur point d'ébullition. Conséquemment c'est à ce point qu'il convient de les prendre pour mesurer la chaleur qu'ils rendent latente, en passant à l'état de vapeur. A cet effet, on se munit d'une petite pipette graduée, que l'on remplit de liquide, au degré le plus voisin de son

ébullition, et une pesée ayant fait connaître la quantité qu'elle en renferme, on peut continuer à suivre le refroidissement de la masse de mercure, jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à un degré voisin de l'ébullition du corps soumis à l'expérience. De cette manière, on peut faire et répéter plusieurs expériences dans un petit instant, ce qu'il serait impossible d'exécuter, si pour chacune d'elles on était dans l'obligation de faire des pesées. En diminuant la masse de mercure, et en augmentant la quantité du corps dont on veut connaître la chaleur latente de la vapeur, on diminue les erreurs inhérentes à ce genre d'évaluation; car la masse de mercure se refroidit non-seulement par la vapeur qui se forme, mais encore par l'influence du milieu ambiant dans lequel se trouve le mercure qui a été chauffé. Pour obtenir des évaluations plus précises, il faut se placer dans une condition fixe, et déterminer le refroidissement de la masse de mercure abandonnée à elle-même pendant une unité de temps. Ce refroidissement étant connu, celui qu'elle subira par la volatilisation d'un poids de matière dans une unité de temps, devra être diminué du refroidissement qu'elle éprouverait elle-même pendant cette période. Sans avoir recours à ces moyens de rectification, et en opérant seulement sur des corps placés dans les mêmes circonstances, on obtient des résultats tellement comparables entre eux, qu'il est impossible de ne pas s'apercevoir que la chaleur latente et totale des vapeurs exprimée en eau est *la même pour chaque volume de vapeur*.

Lorsque nous aurons apporté à l'appareil dont nous faisons usage pour ce genre d'expériences, tous les perfectionnements dont il est susceptible, et que nous serons à même de donner non-seulement les chaleurs latentes comparables entre elles, mais encore les chaleurs

latentes absolues, nous nous empresserons de publier nos résultats et les données des observations que nous aurons faites. Dès à présent, les personnes qui voudront faire des expériences d'après la méthode que nous avons indiquée plus haut, pourront, en prenant un bon thermomètre et un creuset renfermant un poids connu de mercure chauffé, que l'on placera dans un milieu aussi peu conducteur que possible, évaluer exactement les chaleurs latentes, et jugeront que celles de l'eau, par exemple, se confondent avec celles qu'a obtenues M. Gay-Lussac par une méthode différente.

Ce procédé n'est applicable qu'à la détermination de la chaleur latente des vapeurs des corps qui n'ont point d'action sur le mercure.

En partant du même principe que celui qui nous a guidé dans ce genre d'évaluation, il est évident qu'on pourrait faire usage d'autres corps que le mercure, surtout s'ils possèdent une moindre capacité pour la chaleur.

En voyant que la même quantité de chaleur sert à constituer des volumes égaux de vapeur, on est forcé d'admettre que ces derniers sont déterminés par la chaleur qui devient latente. S'il en est ainsi, on ne peut trop attacher d'importance à l'évaluation de la chaleur latente des vapeurs.

Durant le passage d'un corps liquide à l'état de vapeur, il survient des phénomènes autres que ceux de la disparition de la chaleur. Il se produit, par exemple, des contractions évidentes, par la comparaison que l'on peut faire des volumes de vapeur que fournissent les corps analogues.

Le tableau page 248 fait voir que les équivalents des éthers benzoïque et acétique, ainsi que le benzoate et le chlorure méthylique, produisent sensiblement 280 lit.

de vapeur à 0° et 0,76 p., et cependant les composés qui leur sont analogues, le sulfate méthylique et l'éther oxalique, ne fournissent que 140 lit. de vapeur. Il y a donc dans l'état de vapeur de ces corps, comparés aux premiers qui leur sont analogues, une contraction moléculaire qui réduit de moitié l'espace que les molécules occupaient.

D'autres comparaisons peuvent encore être faites sur deux mêmes corps, étudiés à l'état liquide et à l'état de vapeur.

La densité de l'eau étant . . . . = 1
Celle du chloral . . . . = 1,5
La densité de la vapeur d'eau = 0,623
Celle de la vapeur de chloral. = 5,061

Ces exemples fournissent une seconde preuve que, dans le passage des corps en vapeur, les molécules ont des contractions différentes. C'est sans doute à cette cause qu'il faut attribuer les différences que l'on observe entre les densités calculées et celles qui sont dues à l'expérience, et c'est sans doute aussi à une cause de ce genre, augmentée par celle qui se manifeste dans le phénomène de l'eau sur le fer rouge, qu'il faut attribuer les erreurs que l'on constate toujours dans les nombres qui représentent les densités d'un corps dont les points d'ébullition sont très-élevés.

Si l'on examine les résultats indiqués par M. Mitscherlich et ceux qu'a obtenus M. Dumas, on peut établir que, toutes les fois qu'un corps possède un point d'ébullition élevé, il a aussi une densité de vapeur beaucoup plus forte que celle indiquée par la théorie. En réfléchissant à la peine que l'on a de dessécher un vase dont les parois sont imprégnés d'eau, même en renouvelant l'air par un soufflet, et en portant les

parois de ce vase à une température supérieure à celle où l'eau peut bouillir, on est en droit de penser que c'est peut-être un phénomène de ce genre qui a fourni à ces messieurs des résultats si anormaux; car la méthode de M. Dumas ne lui permet nullement de s'assurer s'il reste ou non une certaine quantité de corps non vaporisé dans le ballon où il fait l'expérience, et dès lors tous les résultats qu'il n'obtient qu'à des températures élevées sont susceptibles d'être inexacts.

M. Mitscherlich, qui a modifié la méthode de M. Dumas, a constaté la différence qui existe entre la densité de l'acide sulfurique calculée et celle qui est déterminée par l'expérience. Cette dernière est toujours beaucoup plus forte que la précédente. Ce chimiste s'est rendu compte de cette anomalie par l'observation qu'il a faite, qu'une certaine quantité d'acide apparaît toujours à l'état solide.

En voyant que les équivalents des corps, 100 gr. d'oxygène étant pris pour unité, produisent environ 70 lit. de gaz ou de vapeur, à 0 temp. et à 0,76 p., nous avons été curieux de rechercher par hypothèse quel serait le volume de vapeur que fournirait l'équivalent d'un corps non volatil, si l'on parvenait à le gazéifier sans qu'il éprouvât aucune contraction du genre de celles que nous avons constatées dans l'éther oxalique et le sulfate méthylique.

Comme il nous sembla peu probable qu'il existât dans la nature une loi exceptionnelle pour régir les corps non gazéifiés, nous fûmes naturellement conduit à admettre par induction que les corps qui n'ont pas encore été gazéifiés, mais qui pourraient l'être un jour, doivent produire des volumes égaux à 70 lit., ou 140 lit., ou enfin à 280 lit. à 0° et à 0,76 p.

Or, en divisant le nombre exprimant l'équivalent

d'un corps par 70[1], ou le multiple de ce nombre, on doit obtenir par hypothèse le poids du litre de vapeur d'un corps quelconque.

Ce genre d'évaluation serait resté sans valeur à nos yeux, si un moyen de contrôle, fourni par l'expérience même, ne fût venu relever tout ce qu'il avait d'arbitraire; car il est évident que le nombre exprimant l'équivalent, étant divisible par 70, peut tout aussi bien l'être par un multiple de ce nombre, ou bien enfin par tout autre nombre que l'on aurait voulu adopter.

Les données immédiates de l'expérience qui nous ont permis de vérifier directement la valeur de l'hypothèse sur laquelle nous nous appuyons, reposent sur la pesanteur spécifique des corps, et cela parce que, reconnaissant comme vraie la loi de dilatation des gaz, nous devions comparer entre eux deux volumes égaux de vapeur à égalité de condition, l'un déterminé par expérience et l'autre par hypothèse. Leurs dilatations et leurs contractions étant uniformes, du moins dans certaines limites de température, les poids des volumes réduits devaient être encore entre eux comme le poids des volumes primitifs, ou enfin comme leurs poids relatifs pour une unité de volume, ou enfin comme leurs densités comparées avec l'eau, admise pour unité.

De cette manière nous fûmes amené à comparer 1 lit. de vapeur d'eau avec 1 lit. de vapeur hypothétique d'un corps. Une opération bien simple pouvait décider si notre hypothèse était vraie ou fausse, et elle s'appliquait à un assez grand nombre de corps, puisqu'il en est beaucoup dont la densité est connue ou facile à trouver.

La densité de la vapeur de plomb n'a point encore

[1] Nous avons adopté le nombre 70, parce que c'est celui qui se rapproche le plus des résultats obtenus par M. Gay-Lussac.

pu être déterminée. D'après notre hypothèse, 1294 gr. 50 de plomb, équivalent de 100 gr. d'oxygène, divisés par 70 ou son multiple 140, devait produire le poids hypothétique de 1 lit. de vapeur. Il se trouvait être = à 9 gr. 2464; mais pour s'assurer si 1294 gr. 50 devait réellement être divisé plutôt par 140 que par 210 ou 280, ou tout autre nombre, il fallait comparer ce litre de vapeur de plomb avec 1 lit. de vapeur d'eau, qui est = à 0 gr. 8003. Les volumes, venant à se réduire, devaient l'être également en passant à l'état solide ou liquide; or, l'eau étant = à l'unité, le quotient de 9 gr. 2464 divisé par 0 gr. 803 devait être égal à la densité:

$$\frac{1294,50}{70 \times 2} = \frac{9,2464}{0,8003} = \ldots\ldots\ldots \; 11,553 \text{ dens. calculée}$$

L'expér. pour la densité du plomb 11,35 ou 11,47

Comme une particularité inhérente au plomb pouvait être la cause de cette relation simple, je soumis d'autres corps au même genre d'épreuves, et augmentai ainsi en même temps les moyens de contrôle.

On sait, par expérience, que le sel ammonique résulte de la combinaison de 280 lit. d'acide chloride hydrique, avec .... 280 lit. ammoniaque,

560 lit.

ou que son équivalent est formé de 560 lit., tant d'acide que de base; conséquemment, en divisant par ce nombre 560, celui de 669 gr. 61, qui représente l'équivalent du chlorure ammonique, 100 gr. d'oxygène étant égal à l'unité, nous devions obtenir par hypothèse le poids d'un litre de vapeur de chlorure ammonique, lequel poids divisé par celui de 1 lit. de vapeur d'eau, devait conduire à la densité du chlorure ammonique.

$$\frac{669^{gr},61}{70 \times 8 = 560} \text{ équiv. de } H^3N^2Cl^2 \quad \left.\begin{matrix}\frac{1,196}{0,8003} & \text{poids de 1 lit. vapeur} \\ & \textit{Idem} \text{ d'eau.......}\end{matrix}\right\} = 1,49 \text{ dens. calculée.}$$

La densité du sel ammoniac, déterminée par l'expérience, est égale à..................	1,42 Musschenbrock. 1,45 Wattson. 1,54 Hassenfratz. 1,52 Mons.
Moyenne de ces 4 expériences...	1,483

Curieux de voir si notre hypothèse se vérifierait encore sur les substances organiques, nous fîmes d'abord usage de sucre cristallisé, parce que c'est un corps que l'on obtient facilement à l'état de pureté, et dont la composition est parfaitement bien connue.

Le sucre cristallisé a pour formule, $C^{12}H^{20}O^{10}+H^{2}O$;

conséquemment le poids de son équivalent égale..........................	C^{12}	917,244
	H^{22}	137,280
	O^{11}	1100
		2154,524

$\frac{2154^{gr},524}{70\times 24}=\frac{1,2824}{0,8003}$ $\left.\begin{matrix}\text{p}^{\text{ds}}\text{ hypothétiq. de 1 lit. vap. de sucre}\\ \text{poids de 1 lit. vapeur d'eau ....}\end{matrix}\right\}$ = 1,603 D C[1]

L'expérience donne pour densité du sucre .... 1,607 D E[2]

Enfin, des expériences nombreuses et répétées nous ont convaincu que l'équivalent d'un corps simple supposé vaporisable, produirait toujours 70 lit. de vapeur, à 0° et à 0m,76 de pression, ou un multiple de ce nombre par 2, 4, 8, 16, 32, 64, ou par 3, 6, 12, 24, 48. On est conduit à cette supposition en attribuant à 1 lit. de vapeur hypothétique[3] un poids tel que, divisé par le poids de 1 lit. de vapeur d'eau, on soit ramené à la pesanteur spécifique de ce corps. C'est ce que nous allons tâcher de faire ressortir par quelques exemples choisis

[1] D C = densité calculée.

[2] D E = densité par expérience.

[3] Ce sont ces volumes hypothétiques qui nous servent à exprimer la différence qui existe dans la composition moléculaire des corps. Nous disons qu'un corps ne renferme pas le même nombre de molécules ou de volumes hypothétiques.

dans les différentes classes de corps, afin qu'on puisse bien se persuader que ce ne sont point seulement quelques substances qui présentent ce caractère particulier, mais que c'est le fait de l'arrangement moléculaire des corps.

Cobalt. . . . . $\left\{\frac{245,994}{35} = \frac{7,0284 = \text{poids de 1 lit. de vapeur}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau . . . .}}\right\} = 8,732$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 8,5 D E

Arsenic. . . . $\left\{\frac{470,04}{70} = \frac{6,715 = \text{poids de 1 lit. vap. . . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau . . . .}}\right\} = 8,382$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 8,30 D E

Platine . . . . $\left\{\frac{1233,50}{70} = \frac{17,621 = \text{poids de 1 lit. vap. . . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau . . . .}}\right\} = 22,01$ D C

L'expérience donne pour densité . . . . . . 22,60 D E

Manganèse. . $\left\{\frac{345,89}{70} = \frac{4,941 = \text{poids de 1 lit. vap. . . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau. . . . .}}\right\} = 6,176$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 6, D E

Zinc . . . . . . $\left\{\frac{403,23}{70} = \frac{5,7604 = \text{poids de 1 lit. vap. . . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau. . . . .}}\right\} = 7,19$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 7,1 D E

Palladium . . $\left\{\frac{665,90}{70} = \frac{9,513 = \text{poids de 1 lit. vap. . . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau. . . . .}}\right\} = 11,88$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 11,8 D E

Phosphore. . $\left\{\frac{196,14}{70 \times 2} = \frac{1,401 = \text{poids de 1 lit. vap. . . . .}}{0,803 = \textit{idem} \text{ d'eau. . . . .}}\right\} = 1,75$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 1,77 } D E
Idem . . . . 1,71 }

Sélénium. . . $\left\{\frac{494,58}{70 \times 2} = \frac{3,533 = \text{poids de 1 lit. vap. . . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau . . . .}}\right\} = 4,416$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 4,3 D E

Soufre. . . . . $\left\{\frac{201,16}{70 \times 2} = \frac{1,437 = \text{poids de 1 lit. vap.. . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau. . . . .}}\right\} = 1,79$ D C

L'expérience donne pour densité. . . . . . 1,80 D E

Argent . . . . $\left\{\frac{1351,50}{70 \times 2} = \frac{9,654 = \text{poids de 1 lit. vap.. . . .}}{0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau. . . . .}}\right\} = 12,07$ D C

L'expérience donne pour densité . . . . . 10,47 D E

Acide titanique. $$\left\{\frac{503,66}{70\times2}=\frac{3,597=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=4,49 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 4,5 D E

Suroxyde manganique. $$\left\{\frac{545,89}{70\times2}=\frac{3,898=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=4,86 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 4,85 D E

Oxyde cuivreux. $$\left\{\frac{891,39}{70\times3}=\frac{4,245=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=5,31 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 5,30 D E

Sulfure mercurique. $$\left\{\frac{1466,99}{70\times3}=\frac{6,981=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=8,72 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 8,10 D E

Sulfure argentique. $$\left\{\frac{1552,77}{70\times4}=\frac{5,545=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=6,931 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 6,96 D E

Arragonite. . $$\left\{\frac{632,46}{70\times4}=\frac{2,258=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=2,82 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 2,8 }
Idem. . . . . 2,9 } D E

Carbonate barytique. $$\left\{\frac{1233,318}{70\times4}=\frac{4,404=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=5,5 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 5 D E

Carbonate plombique. $$\left\{\frac{1670,936}{70\times4}=\frac{5,967=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=7,4 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 6,94 }
Idem. . . . . 7 } D
Idem. . . . . 7,10 }

Carbonate strontique. $$\left\{\frac{923,723}{70\times4}=\frac{3,299=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=4,1 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 3,7 }
Idem . . . . 3,9 } D E

Sulfate barytique. $$\left\{\frac{1458,05}{70\times6}=\frac{3,471=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=4,338 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 4,32 }
Idem. . . . . 4,48 } D E

Sulfate strontique. $$\left\{\frac{1148,45}{70\times6}=\frac{2,735=\text{poids de 1 lit. vap.}\ldots}{0,8003=\textit{idem}\text{ d'eau}\ldots}\right\}=3,41 \quad \text{D C}$$

L'expérience donne pour densité. . . . . . 3,6 D E

Chlorure barytique.	$\frac{1299,53}{70\times6}=\frac{3,094}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 3,867	D C
	L'expérience donne pour densité	3,86	D E
Oxyde antimonique.	$\frac{1912,90}{70\times6}=\frac{4,554}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 5,69	D C
	L'expérience donne pour densité	5,7	D E
Acide arsénieux.	$\frac{1240,08}{70\times6}=\frac{2,952}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 3,689	D C
	L'expérience donne pour densité	3,6	D E
	Idem	3,7	D E
Chrômate plombique.	$\frac{2046,31}{70\times6}=\frac{4,872}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 6,09	D C
	L'expérience donne pour densité	6,	D E
	Idem	6,1	D E
Sulfide carbonique.	$\frac{478,77}{70\times6}=\frac{1,139}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 1,423	D C
	L'expérience donne pour densité	1,275	D E
Chlorure sodique.	$\frac{733,55}{70\times6}=\frac{1,746}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 2,183	D C
	L'expérience donne pour densité	2,2	D E
Sulfide arsénieux.	$\frac{1543,58}{70\times8}=\frac{2,756}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 3,44	D C
	L'expérience donne pour densité	3,4	D E
	Idem	3,5	D E
Sulfure antimonique.	$\frac{2216,40}{70\times8}=\frac{3,975}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 4,94	D C
	L'expérience donne pour densité	4,70	D E
	Idem	4,82	D E
Chlorure mercureux.	$\frac{2974,30}{70\times8}=\frac{5,311}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 6,636	D C
	L'expérience donne pour densité	6,5	D E
Iodure plombique.	$\frac{2874}{70\times8}=\frac{5,132}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 6,415	D C
	L'expérience donne pour densité	6,1	D E
	Idem	6,23	D E
Chlorure ammonique	$\frac{669,61}{70\times8}=\frac{1,196}{0,8003}$ =poids de 1 lit. vap. / =*idem* d'eau	= 1,49	D C
	L'expérience donne pour densité	1,45	D E

Iodure potassique. $\frac{2069,42}{70\times12}=\frac{2,463}{0,8003}$ $\begin{cases}2,463 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 3,079 D C

L'expérience donne pour densité...... 3,078 D E

Nitrate potassique. $\frac{1266,95}{70\times12}=\frac{1,508}{0,8003}$ $\begin{cases}1,508 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 1,885 D C

L'expérience donne pour densité...... 1,9 D E

Acide acétique. $\frac{756}{70\times12}=\frac{0,900}{0,8003}$ $\begin{cases}0,900 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 1,12 D C

L'expérience donne pour densité...... 1,06 } D E
Idem........................ 1,10 }

Sulfate magnésique cristallisé. $\frac{1546,87}{70\times16}=\frac{1,381}{0,8003}$ $\begin{cases}1,381 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 1,726 D C

L'expérience donne pour densité...... 1,75 D E

Sulfate zincique cristallisé. $\frac{1791,75}{70\times16}=\frac{1,599}{0,8003}$ $\begin{cases}1,599 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 1,998 D C

L'expérience donne pour densité...... 2 D E

Sulfate ferreux cristallisé. $\frac{1615,25}{70\times16}=\frac{1,442}{0,8003}$ $\begin{cases}1,442 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 1,80 D C

L'expérience donne pour densité...... 1,84 D E

Sulfate cuivrique cristallisé. $\frac{1559,26}{70\times12}=\frac{1,856}{0,8003}$ $\begin{cases}1,856 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 2,32 D C

L'expérience donne pour densité...... 2,26 } D E
Idem........................ 2,3 }

Sulfate sodique cristallisé. $\frac{2016,86}{70\times24}=\frac{1,200}{0,8003}$ $\begin{cases}1,200 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 1,63 D C

L'expérience donne pour densité...... 1,48 } D E
Idem........................ 1,55 }

Alun cristallisé. $\frac{5936,42}{70\times64}=\frac{1,325}{0,8003}$ $\begin{cases}1,325 = \text{poids de 1 lit. vap.} \\ 0,8003 = \textit{idem} \text{ d'eau}\end{cases}$ = 1,66 D C

L'expérience donne pour densité...... 1,7 D E

Nous pourrions présenter encore d'autres exemples; mais, comme ceux-ci ont été puisés dans les différentes classes de corps, nous pensons qu'ils suffiront pour prouver que la concordance que l'on observe entre les densités calculées et celles qui sont fournies par l'expérience, n'est point due au hasard, et qu'elle mérite

sous plus d'un rapport de fixer l'attention des physiciens et des chimistes.

En calculant les volumes hypothétiques des vapeurs de tous les corps, on trouve qu'un assez grand nombre d'entre eux semblent au premier abord s'écarter de la règle générale à laquelle ils sont soumis. Il ne pouvait en être autrement, 1° parce que les contractions ou les dilatations brusques qui s'observent en beaucoup de corps au moment où ils changent d'état, ne sont point suffisamment étudiés pour qu'à l'aide du calcul on puisse corriger les erreurs inhérentes à l'expérience; 2° parce que les poids atomiques n'ont rien d'absolu, leur détermination n'étant relative qu'aux connaissances que nous possédons sur la nature intime des corps et sur le moyen d'apprécier exactement les rapports existant entre les corps qui constituent les composés que l'on fait servir à leur détermination; 3° et enfin parce que les équivalents ne sont établis que sur des considérations plus ou moins spécieuses, et qu'ils sont susceptibles d'augmenter ou de diminuer.

Nous avons vu en outre que les liquides ne sont comparables dans leurs dilatations que lorsqu'on les étudie à leur point d'ébullition. Or, tant qu'il n'est pas possible de prendre les densités des corps à des points comparables, on est exposé à commettre des erreurs.

A l'heure qu'il est, l'on compare la densité de tous les corps à celle de l'eau prise à son maximum de concentration. A ce degré de température, il est des corps qui présentent des particularités telles, que tantôt leur densité est plus faible, tantôt plus forte que ne l'indique le calcul. L'argent, par exemple, nous a fourni l'exemple d'un corps qui de l'état solide passe à l'état liquide, en diminuant de volume et en augmentant de densité.

Le mercure est un exemple opposé, car sa densité à l'état liquide et à un degré voisin de son point de solidification est beaucoup plus faible que sa densité à l'état solide.

A + 4° la densité du mercure = 13,5
A 0° .... = 13,6
A — 40° liquide .... = 14,391
A — 40° solide .... = 15,612

En calculant le volume et le poids de vapeur hypothétiques de 1 lit. de vapeur de mercure, on trouve que :

$$\frac{2531^{gr},64}{70 \times 3} = \frac{12,0554}{0,8003} = \left.\begin{matrix}\text{densité calculée} \\ \text{du mercure.}\end{matrix}\right\} 15,06$$

Enfin, pour donner encore une nouvelle preuve de l'importance que l'on doit attacher à ces moyens d'investigation, nous calculerons, d'après les données de l'expérience, la dilatation cubique de quelques métaux, en prenant des volumes de chacun d'eux, qui représentent respectivement les poids atomiques.

On représentera l'équivalent par . . P
— la densité par. . . . D
— le volume par. . . . V

Nous aurons $V = \frac{P}{D}$ = le volume du métal, et la dilatation cubique sera égale à V, multiplié par le nombre exprimant la dilatation linéaire de chaque métal × 3.

La dilatation linéaire du plomb. . . = 0,00286
— — du zinc. . . . . = 0,00289
L'équivalent du plomb . . . . = 1294,50
Sa densite calculée . . . . = 11,55
L'équivalent du zinc. . . . . = 403,23
Sa densité calculée . . . . = 7,19

$$\frac{P = 1294{,}50}{D = 11{,}55} = V = 112^{cc}{,}16.\ V \times 0{,}00286 \times 3 = 0{,}9620 = \text{dilat. cub. du plomb.}$$

$$\frac{P = 403{,}23}{D = 7{,}19} = V = 56{,}07.\ V \times 0{,}00289 \times 3 = 0{,}4860 = \text{dilat. cubiq. du zinc.}$$

Les volumes hypothétiques des vapeurs du zinc et du plomb sont entre eux :: 1 : 2; les dilatations cubiques de ces métaux sont précisément dans le même rapport; car 0,9623 dilatation cubique du plomb, divisée par 2, = 0,481. La dilatation du zinc = 0,486, d'où l'on voit que la différence est très-faible. Si nous recherchons maintenant les relations qui existent entre les propriétés qu'affectent les différents corps et les volumes hypothétiques qu'ils représentent, nous trouvons qu'à peu d'exceptions près, la chaleur produit d'autant plus facilement des changements d'état dans les corps du même ordre, que leurs équivalents représentent un plus grand nombre de volumes moléculaires[1].

Parmi les corps simples, les plus réfractaires sont ceux qui représentent le plus petit nombre de molécules.

En représentant par 1 volume la vapeur fournie par 1 équivalent d'eau, les volumes hypothétiques de vapeur seront représentées :

Pour le carbone...... par......... $\frac{1}{2}$ volume.
Pour le platine ......
Pour le palladium ....
Pour le fer..........
Pour le zinc......... } par......... 1 volume.

Parmi les corps qui fondent facilement, nous citerons le phosphore, le sélénium, le tellure, le soufre,

[1] Le zinc et l'argent présentent des exceptions : leur fusibilité est même en opposition avec cette règle; mais cette anomalie n'est qu'apparente, car des observations qui nous sont propres nous ont prouvé que le zinc possède un poids atomique double de celui qu'on lui reconnait généralement. Quant à l'argent, on sait qu'en partant de sa chaleur spécifique on est conduit à diminuer de moitié son poids atomique.

l'argent et l'antimoine, dont les équivalents produisent chacun 2 vol. de vapeur hypothétique.

Le mercure, le potassium et le sodium, qui sont les métaux les plus fusibles, présentent des volumes plus considérables que les précédents.

Enfin, parmi les composés binaires des premier, second, troisième et quatrième ordres, on voit toujours qu'avec des compositions identiques ou correspondantes, les composés les plus fusibles sont ceux qui, pour un équivalent, représentent un plus grand nombre de volumes hypothétiques.

Lavoisier avait établi qu'il se trouve une relation simple entre la fusibilité et la solubilité des corps; or, s'il existe réellement une relation entre la fusibilité et les nombres relatifs des molécules qui se trouvent dans un corps, il est évident (la proposition de Lavoisier étant vraie d'ailleurs), que la solubilité doit être elle-même en relation intime avec les volumes hypothétiques.

Eh bien! en recherchant parmi les corps simples et les corps composés binaires du premier ordre quels sont ceux qui se dissolvent dans l'eau, on trouve que ce sont les corps qui représentent au moins 6 vol. hypothétiques. Exemples : iode, brôme et chlore.

Ceux des composés binaires du second ordre qui se dissolvent dans l'eau, contiennent au moins 8 vol. hypothétiques. Les équivalents des carbonates et des sulfates insolubles représentent, les premières 4 vol. hypothétiques, les autres 6 vol.

Beaucoup d'oxydes sont infusibles et insolubles dans l'eau, parce que leur composition moléculaire dépasse rarement 4 vol.

Les sels les plus solubles sont en général ceux dont les équivalents représentent 8, 12, 16, 24 vol. hypothétiques ou moléculaires.

En résumé, l'on peut dire, toutes choses égales d'ailleurs, que la fusibilité et la solubilité des corps sont d'autant plus faibles, qu'il existe dans un équivalent un plus petit nombre de molécules ou de volumes hypothétiques.

Lorsqu'on étudie la tendance que possèdent les corps composés à s'unir avec le calorique, on s'aperçoit qu'il y a des relations entre cette tendance et le pouvoir qu'ils ont, eux ou leurs éléments, de former des acides. Ainsi, lorsqu'un composé quelconque du chlore est volatil au-dessous du point d'ébullition du mercure, on est certain que le radical simple ou composé d'origine organique ou inorganique, venant à être combiné avec l'oxygène, constituera un composé acide, ou se comportera comme tel dans une foule de circonstances. La connaissance exacte des points d'ébullition des différents composés chlorurés jettera sans doute une vive clarté sur cette question, et fera découvrir de nouveaux moyens d'assigner un rang aux radicaux simples et composés.

160. *Chaleurs spécifiques.* Tous les corps, avons-nous dit (158), n'exigent pas une égale quantité de chaleur, pour que la température d'un même poids de chacun d'eux soit élevée d'un même nombre de degrés.

La chaleur nécessaire pour porter 1 kilog. d'eau de 0° à 3° suffit pour porter 1 kilog. de mercure de 0° à 100°. Les capacités de l'eau et du mercure pour la chaleur sont donc entre elles :: 97 : 3, ou comme 32,33 : 1.

Plusieurs méthodes, basées sur des principes différents, ont été indiquées à l'effet de déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un même nombre de degrés la température de poids égaux de chaque corps pris au même point de l'échelle. Ces méthodes se trouvant développées dans tous les traités de physique,

us croyons dispensé d'en parler ici, et nous s mention que des résultats auxquels elles ont Nous insisterons surtout sur l'importante ob-faite par MM. Dulong et Petit, que les cha-écifiques de chaque corps simple, multipliées ombres ou sous-multiples exprimant leurs équi-espectifs, donnent un produit constant.

lébres physiciens ont cru pouvoir déduire de servations une loi physique qu'ils ont énoncée nière suivante : *Les atomes de tous les corps sim-exactement la même capacité pour la chaleur.*

le tableau ci-après se trouvent inscrits les noms s sur lesquels ces deux savants ont expérimenté nombres exprimant, 1° la chaleur spécifique; ds relatif des atomes; 3° le produit des poids les atomes par les capacités calorifiques.

NOMS ...PS SIMPLES.	CHALEURS spécifiques.	POIDS relatifs des atomes.	PRODUITS des poids atomiques par les chaleurs spécifiques.
....	0,0288	1330	38,30
....	0,0293	1294	37,94
....	0,0298	1243	37,04
....	0,0314	1233	38,71
....	0,0514	735	37,79
....	0,0557	675	37,59
....	0,0927	403	37,36
....	0,0912	401	37,17
....	0,0949	395	37,55
....	0,1035	369	38,19
....	0,1100	339	37,31
....	0,1498	246	36,85
....	0,1880	201	37,08

MM. Dulong et Petit, admettant pour vraie la loi qu'ils ont énoncée, font voir qu'au moyen de la capacité calorifique d'un corps, sous une unité de poids, il est toujours possible d'en calculer le poids relatif. En effet, C, la capacité, $\times$ P, le poids relatif, donnent un produit moyen = à 37,5.

Or $\frac{37,5}{C}$ doit être = à P, poids relatif d'un corps.

En comparant les poids relatifs qui se déduisent des chaleurs spécifiques avec ceux qu'on a admis d'après d'autres considérations, on trouve que le poids atomique d'un même corps est représenté par plusieurs nombres différents, qui sont toujours des multiples ou des sous-multiples les uns des autres.

Ainsi, par exemple, l'analogie du soufre et du tellure conduit à adopter pour le tellure le nombre . . 801,76
tandis qu'en le calculant d'après la chaleur spécifique, on le trouve = à la moitié, c'est-à-dire à 400

Par l'analogie de certains composés de l'argent et du plomb, on est conduit à adopter comme poids relatif de l'argent. 1351
par la chaleur spécifique 675

Si, comme tout porte à le croire, les physiciens tombent un jour d'accord sur la véritable capacité des gaz pour le calorique, et qu'alors ils reconnaissent unanimement que, sous les mêmes volumes et à égalité de condition, les gaz possèdent la même chaleur spécifique, toutes les objections faites à la loi de MM. Dulong et Petit disparaîtront, et les capacités calorifiques des corps solides et liquides seront aux volumes hypothétiques ce que sont les chaleurs spécifiques aux volumes réels des gaz. Conséquemment les volumes hypothétiques seront aux équivalents qui les représentent comme les volumes de gaz sont à leurs équivalents.

1 vol. oxygène. . . . . = 1 éq.
2 vol. hydrogène. . . . . = 1 éq.
2 vol. nitrogène. . . . . = 1 éq.
2 vol. acide carbonique . . . . = 1 éq.
2 vol. oxyde carbonique. . . . . = 1 éq.
4 vol. ammoniaque . . . . = 1 éq.
2 vol. argent, déduits de la chaleur spécifique. = 1 éq.
1 vol. plomb, *idem* . . . . = 1 éq.
2 vol. tellure, *idem* . . . . = 1 éq.
1 vol. soufre, *idem*. . . . . = 1 éq.

L'importante relation établie par MM. Dulong et Petit, entre les équivalents et les capacités des corps pour la chaleur, a fait de la chaleur spécifique des corps une question capitale de philosophie chimique; aussi plusieurs personnes se sont-elles livrées à ce genre de recherches. Si des résultats obtenus par un même observateur ont présenté quelquefois des points de concordance, il faut convenir cependant qu'on en observe moins dans les résultats obtenus avec le même corps, mais par différents observateurs. Cela tient probablement, d'une part, à toutes les difficultés inhérentes à ce genre d'appréciation, et, de l'autre, à ce que la capacité des corps pour la chaleur peut varier avec la température.

EXEMPLE.

Capacité moyenne entre 0° et 100°, et entre 0° et 300°.

Mercure.	0°,0330	0°,0350
Argent.	0°,0927	0°,1015
Fer	0°,1098	0°,1218

L'échelle de solidité et de liquidité des corps n'étant pas la même pour tous, et les expérimentateurs ne partant pas d'un point déterminé et comparable, afin d'établir la capacité relative des corps pour la chaleur, les résultats doivent nécessairement offrir des variations.

Malgré cela nous allons présenter quelques résultats d'expériences, que nous comparerons avec d'autres données, afin de faire voir tout ce que la chimie peut et doit attendre d'une étude bien faite des chaleurs spécifiques.

	CAPACITÉ pour la chaleur.	POIDS atomique.	PRODUIT du poids atomique par la capacité.	
Carbonate calcique..	0,2044	632	129,2	Neumann.
— barytique	0,1084	1231	13,29	Neumann.
— ferreux..	0,1819	715	130,0	Neumann.
— plombique	0,0810	1668	135,0	Neumann.
— zincique..	0,1712	779	133,5	Neumann.
— strontique	0,1445	923	133,0	Neumann.
Sulfate barytique...	0,1068	1458	155,7	Neumann.
— calcique....	0,1854	857	158,9	Neumann.
— strontique...	0,1300	1148	149,2	Neumann.
— plombique...	0,0830	1895	157,3	Neumann.
Carbone.........	0,257	76,44	19,64	Avogrado.
	0,250	76,44	19,11	Crawfort.
Oxyde cuivrique ...	0,227	495,65	112,51	Crawfort.
	0,146	495,65	67,10	Avogrado.
Oxyde zincique	0,137	503,22	68,94	Crawfort.
	0,223	503,23	112,21	Crawfort.
	0,141	503,23	70,95	Avogrado.
Oxyde stannique ...	0,111	935,94	103,89	Avogrado.
	0,096	935,94	89,85	Crawfort.
Carbonate calcique .	0,256	632,54	161,93	Crawfort.
	0,207	632,54	130,93	Gadolin.
	0,203	632,54	128,40	Avogrado.
Sulfate calcique	0,190	857,18	162,86	Avogrado.
— hydraté	0,302	1082,14	326,80	Avogrado.
Acide sulfurique....	0,350	613,64	214,77	Dolton.
$= \dddot{S} + H^2O$	0,334	613,64	204,95	Lavoisier.

Quand, en procédant à de nouvelles déterminations es chaleurs spécifiques des corps, on sera parvenu à viter toutes les causes d'erreur et à corriger les erreurs xistantes, nous avons la certitude qu'on trouvera des approchements très-intéressants entre les chaleurs spécifiques des corps simples et celles des corps composés.

Prouvons dès à présent qu'une certaine relation existe entre les volumes hypothétiques et les chaleurs spécifiques des corps.

Le volume hypothétique de 1 éq. de carbone = 35 litres.

La chaleur spécifique du carbone est sensiblement égale à la moitié de celle qu'on aurait pu lui supposer en partant de son poids atomique; car :

$$0{,}25 \text{ capacité du carbone} \times 76{,}44 = 19{,}11 \text{ ou } \frac{38{,}22}{2}$$

Le plomb et l'argent représentent, l'un et l'autre, 2 vol. hypothétiques, c'est-à-dire 70 × 2 ou 140 litres de vapeur.

Les chaleurs spécifiques de ces deux métaux conduisent à 2 at. pour l'argent et à 1 at. pour le plomb.

Le tellure et le soufre représentent, l'un et l'autre, 2 vol. hypothétiques, c'est-à-dire 70 × 2, ou 140 litres de vapeur.

Les chaleurs spécifiques conduisent à 2 at. pour le tellure et 1 at. pour le soufre.

Le zinc, le platine, le palladium présentent des volumes hypothétiques égaux.

Les chaleurs spécifiques des métaux conduisent également à des atomes égaux 1 à 1.

Par ces comparaisons nous voyons donc que, pour quelques corps simples, les chaleurs spécifiques correspondent à chaque volume hypothétique.

EXEMPLES.

			Produit de la capacité calorifique par le poids atomique.
Carbone, vol. hypothétique,	35 lit.	$= \frac{38,22}{2} =$	19,11
Platine,	— 70 lit.	....	37,5
Palladium,	— 70 lit.	....	37,5
Zinc,	— 70 lit.	....	37,5
Argent,	— 140 lit.	....	75,0
Tellure,	— 140 lit.	....	75,0

Pour quelques autres corps simples les chaleurs spécifiques sont égales à la moitié des volumes hypothétiques.

EXEMPLES.

			Produit de la capacité calorique par le poids atomique.
Plomb, vol. hypothétique,	140 lit.	....	37,5
Soufre,	— 140 lit.	....	37,5

Si par induction on admet qu'il en est des chaleurs spécifiques des composés comme de celles des corps simples, on doit examiner les rapports qui peuvent exister entre les volumes hypothétiques des composés et leurs chaleurs spécifiques.

Les volumes moléculaires ou hypothétiques des carbonates insolubles sont aux volumes moléculaires des sulfates insolubles :: 4 : 6; car divisant P, l'équivalent d'un carbonate, par 4×70, on a pour quotient le poids hypothétique de 1 litre de vapeur de carbonate, lequel, divisé par 0,8003, poids d'un litre de vapeur d'eau à égalité de condition, conduit à la densité; de même que

$$\frac{P}{70 \times 6} \text{ éq. d'un sulfate insoluble} = \left\{ \frac{\text{quotient}}{0,8003} \right\} = \text{la dens. du sulfate.}$$

En comparant entre eux les résultats obtenus par M. Neumann, on s'aperçoit que les chaleurs spécifiques

des sulfates et des carbonates ne sont point les mêmes; que les premières sont plus grandes que les secondes, sans qu'on puisse cependant y observer le rapport de 4:6, que l'on était en droit d'admettre par la comparaison des volumes relatifs hypothétiques des carbonates et sulfates insolubles.

Si l'on calcule la chaleur spécifique de l'équivalent du carbonate calcique d'après les données du même auteur, pour s'assurer si elle est un multiple par 2 ou par 4 du coefficient 37,5, établi par MM. Dulong et Petit, on trouve qu'elle est = à 129,2, nombre qui, divisé par 37,5, = 3,459, tandis que, d'après le volume hypothétique, on aurait dû obtenir le quotient 4 ou le nombre $37{,}5 \times 4$.

Par la chaleur spécifique du sulfate calcique on obtient $0{,}1854 \times 857 = 158{,}9$, qui, divisé par 37,5, = 4,002, au lieu de 6 ou du nombre $37{,}5 \times 6$.

Si l'on étudie les chaleurs spécifiques obtenues par M. Crawfort, on trouve que le carbonate calcique possède une chaleur spécifique représentée par 0,256. Ce nombre, multiplié par l'équivalent du carbonate calcique 632, = 161, qui, divisé par 37,5, = 4,28. L'on a donc, suivant Crawfort, $37{,}5 \times 4{,}28$, et d'après Neumann $37{,}5 \times 3{,}45$.

La chaleur spécifique du sulfate calcique hydraté (gypse) a été évaluée par M. Avogrado; elle est = à 0,302. Ce nombre, multiplié par 1082,14, poids atomique du sulfate calcique hydraté, = 326,80, lequel, divisé par 37,5, donne un quotient = à 8,7, au lieu de 8, qu'indiquait le volume hypothétique de ce sel.

$$\left\{\frac{1082{,}14}{70 \times 8}\right\} = \left\{\frac{\text{quotient}}{0{,}8003}\right\} = \text{densité calculée du gypse } 2{,}41$$

L'expérience donne 2,47

La chaleur spécifique de l'acide sulfurique concentré $= 0,350$. Le produit résultant de ce dernier nombre, multiplié par 613,54, équivalent de l'acide sulfurique, $= 214,13$, qui, divisé par $37,5$, $= 5,7$, au lieu du nombre 6, qu'indique la théorie, puisque

$$\left.\frac{613,54}{70\times6}\right\} = \text{éq. acide sulfurique} \left\{\frac{\text{quotient}}{0,8003}\right\} = 1,825 \text{ densité.}$$

Les différences souvent très-grandes qui résultent des comparaisons que nous avons faites, ne doivent point être attribuées aux mêmes causes. Il en est de l'ordre de celles qu'on observe en comparant sous un autre point de vue les corps entre eux.

Ainsi personne ne conteste l'analogie du soufre et de l'oxygène, et cependant, à l'état de gaz, ces deux corps ne représentent pas des volumes égaux.

Les éthers composés formés par l'alcool et les oxacides présentent aussi de grands points de ressemblance: identité de composition, même manière d'être par rapport à plusieurs autres corps; et malgré cela il est de ces éthers dont les équivalents représentent 2 vol. de vapeur et d'autres 4.

Les autres différences peuvent tenir aux erreurs d'observation, qui sont quelquefois d'autant plus grandes et d'autant plus faciles à commettre, que les expérimentateurs ne sont pas toujours à même de s'assurer de la pureté des matières dont ils font usage pour procéder à l'évaluation des chaleurs spécifiques.

Le travail de MM. Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques des corps est, à notre avis, des plus intéressants et des plus utiles. Déjà il a eu pour effet de faire connaître une importante loi physique, et plus tard il pourra encore exercer indirectement une heureuse influence sur les destinées de la chimie, puisqu'il dé-

montre tout ce que l'on doit attendre de l'étude des lois physiques des corps, en prenant, pour les établir, des unités de comparaison non plus arbitraires, mais moléculaires.

Action de la chaleur sur les composés, en tant qu'il s'agit des décompositions que le calorique peut leur faire éprouver.

161. Il est peu d'actions chimiques qu'il soit aussi important de connaître que celles que la chaleur exerce sur les corps composés; car la connaissance des conditions physiques dans lesquelles un composé peut exister, permet de prévoir la formation de celui-ci, si les éléments qui doivent le constituer se trouvent en présence, comme aussi ces mêmes conditions font pressentir le genre de décomposition que ce composé peut subir s'il est soumis à de nouvelles conditions de température.

Pour qu'une étude de ce genre atteigne le but que nous nous sommes proposé dans cet ouvrage, nous aurons soin d'entrer dans tous les détails qui seront de nature à la rendre facile et utile, et qui pourront d'ailleurs trouver place dans un recueil consacré seulement à des généralités.

Disons maintenant comment nous nous proposons d'étudier l'action de la chaleur sur les composés, puis quelles sont les réactions communes au plus grand nombre de corps qui forment un genre.

La manière que nous croyons la plus avantageuse pour examiner l'action de la chaleur sur les composés, consiste à les grouper par les éléments (—) qui ont donné naissance aux composés des premier, second et troisième ordres, et à étudier les décompositions qu'éprouvent, 1° les composés binaires du premier ordre:

oxydes, acides; 2° les composés binaires du second ordre : oxy-sels; 3° les composés du troisième ordre : sels doubles.

Nous nous écarterons cependant de cette marche pour faire l'étude de l'action de la chaleur sur les composés ammoniacaux. L'ammoniaque, corps (+), nous servira à grouper les corps composés dont elle fait partie, parce que toutes ses combinaisons portent le cachet de la substance qui leur sert de base.

Ce que nous pouvons dire de plus général, relativement à l'action de la chaleur sur les corps composés, c'est que tout composé binaire du premier et du second ordre qui prend naissance indirectement, est toujours destructible par la chaleur. Un composé de cette nature ne peut échapper à cette règle qu'autant qu'il se trouve en combinaison avec des corps capables de lui donner de la stabilité. Si c'est un composé oxydé faisant fonction d'acide, il pourra acquérir souvent de la stabilité en présence des oxybases, formés avec les *oxydes potassique, sodique, lithique, barytique, calcique*, plus rarement avec les *oxydes plombique, zincique* et *cobaltique*. Si c'est un oxybase, il pourra acquérir de la stabilité sous l'influence des acides phosphorique et borique.

Dans les cas les plus simples, la décomposition des composés aura toujours lieu dans les éléments qui leur ont donné naissance. Ne perdons pas de vue que, dans une circonstance physique déterminée, deux corps, en se combinant, ne peuvent donner naissance qu'à un seul composé. Par conséquent un changement dans les conditions peut en apporter aussi dans la stabilité, et les corps repasseront successivement par tous les éléments qui les ont produits.

Un composé qui existe libre à l'état de fluide élas-

ue, imprime généralement de l'instabilité aux nou-
ıux composés dans lesquels il entre comme partie
nstituante.

Les produits que l'on obtient de la décomposition s corps par la chaleur peuvent varier, 1° par la nature s produits résultant de la décomposition des com- sés primitifs; 2° par le nombre; 3° par les combinai- ns qu'ils sont de nature à former.

ction de la chaleur sur les composés oxydés métalloïdiques et métalliques.

162. *Sur les composés binaires métalloïdiques.* Les com- sés binaires du premier ordre, formés par les métal- ïdes, qui sont le résultat d'une combinaison indirecte[1] effectuée dans des conditions fixes de température, nt tous décomposables par la chaleur. Pour prévoir produits qui peuvent résulter de leur décomposition, ne faut point perdre de vue le nombre de composés e les éléments du composé binaire sont capables de oduire, ni les éléments qui leur ont donné naissance, isque, dans les cas de décomposition les plus sim- es, on voit toujours apparaître les éléments d'un com- sé.

Les acides suivants se décomposent par la chaleur ns les éléments qui ont servi à les former, savoir :

Acides sulfurique	$\ddot{S}$ + 1 vol.	oxygène.
— sélénique	$\ddot{Se}$ + 1 vol.	—
— tellurique	$\ddot{Te}$ + 1 vol.	—
— nitrique.........	$\dddot{N}$ + 1 vol.	—
— arsénique.........	$\dddot{As}$ + 2 vol.	—

[1] Voyez le tableau *D*.

L'acide hypo-sulfurique n'existe que sous l'influence de l'eau; chauffé à 100°, il se décompose et donne du sulfate hydrique (acide sulfurique hydraté) et 2 vol. gaz sulfureux. L'acide sulfurique hydraté peut à son tour être décomposé à une température plus élevée[1].

L'acide chlorique, soumis à l'action de la chaleur, subit deux genres de décomposition; chauffé jusqu'à un certain point, il peut être amené à l'état sirupeux; chauffé davantage encore, et de manière à le faire entrer en ébullition et à le distiller, il se transforme en acide hyper-chlorique: celui-ci, porté à une température plus élevée, lorsqu'on en fait passer la vapeur au travers d'un tube en porcelaine, se décompose à son tour et se transforme en chlore et en oxygène.

Pour l'action de la chaleur sur les autres composés oxydés du chlore, voyez § 32.

Les acides iodique et brômique se décomposent par la chaleur; mais les produits consécutifs n'en ont point été examinés.

Les oxydes nitreux et nitrique se décomposent par une forte chaleur, en se transformant en $N^2 O^4 + xN$, qui devient libre.

L'oxyde phosphorique PO, et les acides phosphoreux P^2O^3 et phosphatique P^6O^{13}, se décomposeraient, s'ils étaient anhydres, en acide phosphorique P^2O^5 et x, phosphore qui deviendrait libre.

La manière dont les différents oxydes métalloïdiques se décomposent par l'action de la chaleur, fait voir que tantôt la décomposition a lieu dans les éléments qui ont servi à les former, et que tantôt, au contraire, la décomposition s'opère dans des produits qui n'existent point dans les composés : dans le premier cas il y a formation

[1] Voyez *Décompostion des sulfates.*

d'un composé moins riche en oxygène; dans le second cas il y a formation d'un composé plus riche en ce corps que celui sur lequel on avait opéré.

Acides chlorique.
— phosphoreux.
Oxydes phosphorique.
— nitrique.
— nitreux.

Tous les autres composés oxydés métalloïdes sont stables sous l'influence de la température la plus élevée.

163. *Composés métalliques.* Parmi les composés oxydés métalliques, il en est qui résultent de l'union d'un métal avec l'oxygène ou d'un composé déjà oxydé avec l'oxygène. Tous ceux qui ont été formés indirectement ou dans des conditions fixes de température sont décomposables; mais les uns se décomposent dans les éléments qui les ont constitués, c'est-à-dire en un métal et en oxygène, ou en un oxyde et de l'oxygène; les autres passent à des degrés inférieurs ou supérieurs d'oxydation, suivant les circonstances.

Tous les oxydes des métaux précieux sont décomposables.

Les oxydes et suroxydes suivants se décomposent par la chaleur dans leurs éléments constitutifs :

Oxydes	aurique . . .	Or 2	+ 3 vol.	oxygène.
—	platinique .	Platine.	+ 2 vol.	—
—	palladique .	Palladium . .	+ 1 vol.	—
—	iridique . . .	Iridium. . . .	+ 1 vol.	—
—	argentique .	Argent.	+ 1 vol.	—
—	mercurique	Mercure. . . .	+ 1 vol.	—
—	osmique. . .	Osmium . . .	+ 1 vol.	—
Suroxydes	barytique. .	Oxydes BaO	+ 1 vol.	—
—	calcique . . .	— CaO	+ 1 vol.	—

Suroxydes strontique .	Oxydes	$Sr\,O + 1$ vol.	oxygène.
— plombique.	—	$Pb\,O + 1$ vol.	—
— plombeux. .	—	$Pb\,O + \frac{1}{2}$ vol.	—
— cuivrique. .	—	$Cu\,O + 1$ vol.	—
— sodique . . .	—	$Na\,O + \frac{1}{2}$ vol.	—
Oxydes cobaltique .	—	$Co\,O + \frac{1}{2}$ vol.	—
— uranique . .	—	$Ur\,O + \frac{1}{2}$ vol.	—

Le rôle basique des éléments d'un composé peut changer la nature des produits provenant de sa décomposition par la chaleur.

Les suroxydes $R\,O^2$ passent le plus souvent à l'état d'oxyde $R\,O$; mais si ces derniers sont de nature à pouvoir former une combinaison avec $R\,O^2$, l'action de la chaleur a pour effet de ramener le composé $R\,O^2$ à l'état de $R^2\,O^3$.

Faisons remarquer que les composés oxydés qui prennent naissance sous l'influence d'une température élevée, présentent presque tous cette composition.

Oxydes ferrique. . . . $\dddot{Fe}$ \
— aluminique . $\dddot{Al}$ } composés qui résultent de la combinaison de $R\,O$ avec $R\,O^2$ \
— glucinique. . $\dddot{Gl}$

Des composés de cette nature et de même composition que les précédents, doivent se produire aussi dans des mêmes circonstances. L'acide chrômique est formé de $\ddot{Cr} + O$; chauffé il se transforme en oxygène, et $Cr\,O + Cr\,O^2 = (Cr^2\,O^3)$, c'est-à-dire que 2 éq. venant à se décomposer, l'un passe à l'état d'oxyde $Cr\,O$, l'autre à l'état de suroxyde $Cr\,O^2$. Ces deux composés peuvent s'unir entre eux, et le suroxyde $Cr\,O^2$ acquiert de la stabilité.

L'acide manganique se décompose à une température très-peu élevée. Le genre de décomposition qu'il subit est tel, que sur 3 éq. d'acide manganique employés,

1 éq. se décompose en MnO^2, lequel se précipite, et en 1 vol. d'oxygène, qui s'unit avec 2 éq. d'acide manganique, pour constituer le composé $2\,MnO^3 + O$, ou $Mn^2O^6 + O$. Celui-ci, chauffé davantage, passe à l'état de suroxyde, et ce dernier, chauffé à son tour, se transforme d'abord en oxyde manganique Mn^2O^3 d'après la formule :

$$2\,Mn\,O^2 = \left.\begin{matrix} Mn\,O \\ Mn\,O^2 \end{matrix}\right\} \text{ou } Mn^2O^3 \text{ plus 1 vol. d'oxygène.}$$

Mais l'action de la chaleur sur le composé Mn^2O^3 ayant pour effet de le détruire, pour le transformer en un autre composé plus stable Mn^3O^4, la décomposition de ce composé ne sera que partielle en raison de la puissance basique d'un autre composé, qui est le degré inférieur d'oxydation du manganèse.

En effet, si l'on prend $3\,Mn^2O^3 = (Mn^6O^9)$ 1 éq. Mn^2O^3 subit une décomposition; et passe, en perdant 1 vol. d'oxygène, à l'état de Mn^2O^2 ou $2\,(Mn\,O)$ base puissante, qui s'unit avec $2\,(Mn^2O^3)$, lequel fait fonction d'acide par rapport à $Mn\,O$. On obtient ainsi $2\,Mn\,O + 2\,Mn^2O^3 = Mn^6 + O^8$, qui, divisé par 2, $= Mn^3O^4$. Ce dernier composé, de nature saline, reste stable, d'abord parce que le manganèse ne peut, par la chaleur seule, passer à un moindre degré d'oxydation que $Mn\,O$, et ensuite parce que ce dernier composé, base puissante, donne de la stabilité au composé (M^2O^3), qui isolé n'en avait que peu. Ainsi, dans l'action de la chaleur sur le suroxyde manganique, il faut voir deux produits consécutifs. Le premier est commun au plus grand nombre d'oxydes RO^2; c'est le passage de $2\,(RO^2)$ à R^2O^3 en perdant 1 vol. d'oxygène sur 4. Le second est particulier à l'oxyde manganique R^2O^3; c'est le passage de R^2O^3 à R^3O^4 par la décomposition d'une portion de cet oxyde, qui, passant à l'état de base puissante,

donne de la stabilité à l'autre partie, avec laquelle elle se combine, et qui ne subit point de décomposition.

L'oxyde ou le suroxyde cobaltique Co^2O^3 se décompose en oxyde cobaltique $Co + \frac{O}{2}$, et ne donne point de composés $Co^3 O^4$ correspondant à $Mn^3 O^4$. Le suroxyde plombeux Pb^2O^3 se décompose en $Pb O + O$, et ne produit pas non plus de composés $Pb^3 O^4$. Si l'on recherche la cause de ces différences, on la trouve dans l'inégale énergie (+) ou (—) des radicaux. Les métaux fortement (+) ne produisent de composés $R^2 O^3$ que dans des circonstances particulières, parce que $R^2 O^3$ étant = à $R O + R O^2$, ce dernier composé $R O^2$ ne peut avoir qu'une énergie (—) excessivement faible, et dès lors la chaleur ramène toujours les composés $R O^2$ à l'état d'oxydes $R O$. Les métaux qui produisent des bases faibles donnent naissance à des composés $R O^2$, jouissant d'un pouvoir (—) plus puissant; ils peuvent alors former des combinaisons avec leurs oxydes inférieurs $R O$, et les composés $R^2 O^3$, qu'ils produisent seront stables.

Or, il est des métaux intermédiaires dont le manganèse est un exemple; car $Mn O^2$ de Mn^2O^3 se décompose partiellement pour former une base forte et en plus grande proportion que celle qui existait déjà, laquelle base s'unit avec $Mn^2 O^3$ et arrête ainsi les progrès de la décomposition par la chaleur.

D'après la manière dont nous interprétons les phénomènes de décomposition des oxydes par la chaleur, on voit que les séries d'oxydation des métaux sont moins nombreuses qu'elles ne le paraissent au premier abord, lorsqu'on étudie isolément tous les composés qu'un métal peut produire en se combinant avec l'oxygène.

En consultant le tableau *E*, on pourra connaître tous

les oxydes qui sont de nature à se décomposer, ainsi que les produits en lesquels il peuvent se transformer. On y verra de même, par les degrés d'oxydation du plomb, que l'oxyde plombique est stable sous l'influence de la chaleur; que les suroxydes plombeux et plombique sont instables, et que par conséquent ils doivent se transformer en oxyde plombique par l'action d'une chaleur suffisamment élevée.

Action de la chaleur sur les composés oxydés binaires du second ordre ou sur les oxy-sels.

164. En étudiant (§ 109 à § 154) les conditions de combinaison des composés oxydés, nous avons eu soin de préciser aussi les conditions de température dans lesquelles ces combinaisons peuvent avoir lieu. Nous avons dit, par exemple (§ 119), que l'acide phosphorique, sous l'influence de l'eau ou sous celle de la température la plus élevée, peut se combiner directement avec toutes les bases, excepté lorsqu'il s'agit d'opérer la combinaison par l'influence du calorique avec celles qui par elles-mêmes ne résistent point à l'action du feu.

Si l'acide phosphorique jouit de cette propriété, c'est que lui-même a été produit par la combinaison de l'oxygène sous l'influence de la plus haute température. Par cet exemple nous sommes donc conduit à poser comme *règle, que tous les sels obtenus par un acide et un oxyde, formés tous deux directement,* résisteront *à l'action d'une température élevée sans éprouver de décomposition.* Il y a cependant des exceptions à cette règle, et nous allons les indiquer.

1° Un acide formé indirectement par l'union d'un radical composé avec l'oxygène, donne naissance à des sels stables si cet acide se trouve en combinaison avec

les oxydes potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique, et même quelquefois avec d'autres bases fortes, *pourvu que le radical composé soit le produit de la combinaison directe d'un radical simple avec l'oxygène.* Dans le cas contraire la destruction du sel a toujours lieu, quoique plus difficilement que s'il s'agissait d'un sel formé par le même acide, mais avec une base plus faible.

2° Un acide formé directement, mais qui existe naturellement à l'état de fluide élastique, donne des sels peu stables en raison de son élasticité.

Si maintenant nous passons aux produits qui peuvent résulter des décompositions des sels par la chaleur, nous aurons à reconnaître si le sel se décompose ou non dans ses éléments : dans ce dernier cas la décomposition est anormale et peut s'opérer par les causes suivantes :

1° Parce que le sel se décompose à une température supérieure à celle où l'acide peut exister;

2° Parce que l'oxyde est décomposable par la chaleur;

3° Parce que l'oxyde peut passer à un degré supérieur d'oxydation;

4° Parce que l'acide se décompose;

5° Et enfin parce que le radical simple ou composé peut agir sur l'oxyde ou la base du sel.

Pour prévoir ces différents cas de décomposition anormale, il faut se reporter aux conditions de combinaison des éléments des acides et des oxydes; à l'action qu'exerce sur eux la chaleur; chercher à connaître la tendance que peut avoir un oxyde pour passer à un degré supérieur d'oxydation; et enfin ne point perdre de vue qu'une base puissante donnera de la stabilité à ces genres de sels, on retardera la décomposition et on pourra faire varier les produits.

165. *Sulfates neutres.* Tous les sulfates neutres sont lécomposables à une haute température[1], excepté les ulfates potassique, sodique, lithique, barytique, trontique, calcique et magnésique, suivant la règle énoncée plus haut. Il en est encore d'autres qui résistent à une température assez élevée : ce sont les sulfates cobaltique, zincique, niccolique et plombique, et enfin ceux qui sont formés par des bases puissantes, mais qui ne sont pas de nature à réagir sur l'acide sulfurique.

Les sulfates formés par les bases faibles, comme les oxydes $R^2 O^3$, se décomposent tous à une basse température et en leurs éléments, c'est-à-dire en acide sulfurique, qui devient libre en partie à l'état anhydre et en partie à l'état hydraté, parce que, comme nous l'avons vu page 179, ces sulfates n'existent qu'en présence de l'eau. Tels sont les sulfates ferrique, aluminique, glucinique, chrômique, cérique.

Les sulfates formés par des bases assez fortes, et qui ne se décomposent qu'au rouge, ne produisent point d'acide sulfurique; car celui-ci, devenant libre à une température supérieure à celle à laquelle il peut exister, se décompose dans les éléments qui ont servi à les former = 2 vol. gaz sulfureux et 1 vol. oxygène. L'oxyde reste pour résidu. C'est de cette manière que se décomposent les sulfates cuivrique, cobaltique, niccolique et zincique. Lorsque des sulfates sont formés par des oxydes susceptibles de passer à un degré supérieur d'oxydation, ceux-ci décomposent en partie l'acide sulfurique, et le transforment en gaz sulfureux, en lui enlevant de l'oxygène; de telle sorte qu'on a pour produits, 1° du gaz sulfureux, résultant de la suroxydation de l'oxyde

[1] Nous ne voulons parler que des sels anhydres ou qui contiennent de l'eau salinique. L'action de la chaleur sur les sels hydratés sera examinée plus tard.

par l'acide sulfurique; 2° le produit de la décomposition d'un sulfate à base faible, c'est-à-dire de l'acide sulfurique; 3° enfin, pour résidu un oxyde qui renferme plus d'oxygène que celui qui existait primitivement dans le sulfate.

Le sulfate ferreux $\dddot{S}\mathrm{Fe}$, étant chauffé, se décompose en gaz sulfureux, oxygène, acide sulfurique et oxyde ferrique $\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Fe}}}$, qui reste pour résidu.

D'autres sulfates se décomposent en métal, qui reste pour résidu; en acides sulfurique, sulfureux et en oxygène. D'autres encore se décomposent en acide sulfurique et en oxygène, et ont un métal pour résidu.

Les sulfates mercureux et mercurique, étant formés l'un et l'autre par une base puissante, ne se décomposent qu'au rouge, car sous l'influence de l'acide sulfurique, les oxydes destructibles par la chaleur acquièrent de la stabilité. Lorsque la décomposition s'opère, il y a dégagement d'oxygène, provenant de l'acide sulfurique et de l'oxyde, parce que, au moment où les éléments de ce sel se dissocient, ils ne peuvent exister libres dans ces conditions de température; et chacun d'eux se transforme dans ses éléments : l'oxyde mercurique est ramené à l'état de mercure et d'oxygène, et l'acide sulfurique à l'état d'oxygène et d'acide sulfureux.

Le sulfate argentique est décomposable par la chaleur, et cela en raison du peu de stabilité de l'oxyde argentique : aussi la décomposition de ce sel ne se fait pas à une température assez élevée pour que l'acide sulfurique soit entièrement décomposé. L'on obtient donc comme produit, 1° de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique; 2° de l'oxygène provenant de l'oxyde et de l'acide; 3° de l'argent pour résidu.

166. *Bi-sulfates.* Nous avons constaté l'existence de quelques bi-sulfates; ils sont tous décomposables par

chaleur, et donnent naissance à de l'acide sulfurique nhydre ou hydraté suivant qu'ils renferment ou non e l'eau. Il reste pour résidu un sulfate neutre, lequel tant chauffé, fournit des produits qui rentrent dans un ou dans l'autre des cas prévus (§ 165).

167. *Hypo-sulfates.* Tous les hypo-sulfates sans excepion sont décomposables par la chaleur. Le premier effet le cet agent a pour résultat la formation d'un sulfate eutre et de 2 vol. de gaz sulfureux, comme le prouve l'ailleurs l'équation suivante. Un hypo-sulfate $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}\dot{R}$ pouvant être représenté par $(RO + \dddot{S}) + \ddot{S}$, le dégagement le ce dernier gaz a lieu. Quant à l'action ultérieure, elle era la même que s'il s'agissait de la calcination d'un ulfate seulement.

168. *Sulfites.* Ces sels, formés par un acide naturellement gazeux à la température et à la pression ordinaires, ne jouissent que de peu de stabilité. Chauffés jusqu'à un ertain degré, ils se décomposent tous sans exception, 1° en gaz sulfureux et en oxydes (les sulfites formés par les bases faibles et stables); 2° en gaz sulfureux, en métal et en oxygène (les sulfites formés par des bases décomposables par la chaleur); 3° enfin en sulfate, oxyde et soufre (les sulfites correspondants aux sulfates qui résistent à la plus haute température).

Dans cette action, il y a évidemment des produits intermédiaires qui n'ont point été étudiés, car l'acide sulfureux exerce sur les oxydes une action dont nous ferons mention plus tard.

Ce que nous venons de dire des sulfites s'applique aussi aux bi-sulfites, avec cette seule différence que, dans le cas où il y a dégagement de soufre dans les sulfites, il y a dégagement d'acide sulfureux et de soufre dans les bi-sulfites.

169. *Hypo-sulfites.* L'action de la chaleur sur ces c
posés n'est point nettement établie. On sait seulem
qu'il en est quelques-uns qui peuvent résister sa
décomposer à l'action d'une température assez é
et que ce sont les composés formés par les méta
calins. On sait aussi que les composés doubles
genres de composés salins ont plus de stabili
les simples ; en un mot, qu'il en est de ces com
comme des cyanures, qui acquièrent de la stabi
se combinant entre eux.

170. *Séléniates.* L'acide sélénique est le résult
combinaison indirecte de l'acide sélénieux avec l'o
mais l'union de ces deux corps se fait plus diffic
que celle du gaz sulfureux avec l'oxygène. Cons
ment les séléniates doivent se décomposer bi
facilement que les sulfates. Ceux qui résistent à
d'une température élevée sont les séléniates de
mière section ; tous les autres sont décompos
températures qui varient en raison de la puiss
leurs bases.

Les produits de la décomposition sont : un
neutre et 1 vol. d'oxygène ; de l'acide sélénieu
oxyde, ou un métal et de l'oxygène[1].

171. *Sélénites.* Les sélénites résistent à l'actio
température élevée, à moins que l'oxyde ne soit
posable lui-même par la chaleur. Ils doivent ce
priété, qui ne s'est jamais rencontrée chez les s
à ce que l'acide sélénieux étant peu volatil, les
naisons en sont plus stables.

172. *Tellurates.* Peu étudiés.

173. *Chlorates.* La manière dont se décompo
chlorates par la chaleur, les produits qui en dé

[1] Voyez *Action de la chaleur sur les composés oxydés.*

nt d'une part par le genre de décomposition
re l'acide chlorique (§ 162), et de l'autre par
ue le chlore exerce sur les oxydes.
s chlorates, sans exception, sont décomposés
on de la chaleur, et donnent pour produits,
chlorate, chlorure et oxygène; 2° chlorure et
3° acide hyper-chlorique, plus oxyde pour ré-
hlore, oxygène, oxyde pour résidu; 5° chlore,
métal.
lorates de la première section, et sans doute
lques-uns de ceux qui sont formés par des
ssantes, étant portés à un certain degré de cha-
écomposent et fournissent de l'oxygène, de l'hy-
ate et un chlorure. Si la chaleur est portée pro-
ent à des degrés plus élevés encore, l'hyper-chlo-
à son tour une décomposition, laisse dégager
le quantité d'oxygène, en même temps qu'il y
on d'un chlorure fixe, qui reste pour résidu.
lorates à bases faibles, et qui sont irréducti-
le chlore, pourront se décomposer en acide
et en oxyde; mais l'acide chlorique distillé
tat d'acide hyper-chlorique et chlore (§ 162).
chlorate aluminique.
s chlorates, renfermant des bases plus puis-
ais d'une réduction difficile par le chlore, se
sent à une température telle, que ni l'acide
ni l'acide hyper-chlorique ne peuvent exis-
rte qu'il se dégage alors du chlore et de l'oxy-
sont les chlorates yttrique et céreux. Dans la
sition des chlorates on ne voit apparaître de
ir résidu qu'autant qu'on soumet à l'action de
un chlorate ayant un radical métallique dont
re ne peut exister sous l'influence de cet agent[1].

Action de la chaleur sur les chlorures.

174. *Hyper-chlorates.* Ce que nous avons dit de la décomposition des chlorates, s'applique à celle des hyperchlorates, ces derniers étant presque toujours des produits de la décomposition des chlorates.

175. *Chlorites.* Les chlorites, par une élévation de température, se transforment en partie en chlorures, en partie en chlorates, lesquels se décomposent aussi[1].

176. *Brômates et iodates.* Ces genres de sels sont décomposés par la chaleur; mais on ne s'est point suffisamment assuré s'ils passent ou non par des produits consécutifs de l'ordre de ceux qu'on observe dans la décomposition des chlorates. Du reste, ils se décomposent, à peu d'exceptions près, comme les chlorates, avec dégagement d'une grande quantité d'oxygène, et laissent de l'oxyde pour résidu lorsque celui-ci n'est pas de nature à être réduit par l'iode et le brôme. Quelques oxydes réductibles par le chlore, le sont aussi par le brôme, et quelquefois par l'iode; en sorte qu'il y a formation de brômures et d'iodures, lorsque l'oxyde est réductible, et enfin le métal est mis à nu, lorsque les iodures ou les brômures métalliques ne peuvent point exister en présence de la chaleur.

177. *Phosphates.* Tous les phosphates sont stables, excepté ceux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur en métal et en oxygène (§ 163 et tableau *D*).

178. *Phosphites.* Les phosphites sont tous décomposables par la chaleur, et passent à l'état de phosphates basiques, avec dégagement de phosphure hydrique ou d'hydrogène, suivant que la température est plus ou moins élevée; et enfin la décomposition a lieu en métal et en acide phosphorique, si l'oxyde est de nature à ne

[1] Voyez ce que nous avons dit (§ 32) de l'action de la chaleur sur ces composés. Voyez aussi l'*Action des corps halogènes sur les oxydes.*

pouvoir exister sous l'influence d'une température très-élevée.

179. *Hypo-phosphites.* Ils sont tous décomposables, sans exception, en formant des phosphates, et rentrent ainsi dans les exemples précédents. Il y a toujours dégagement de phosphure hydrique et d'hydrogène, accompagnés d'une certaine quantité de phosphore.

180. *Arséniates.* L'acide arsénique est formé indirectement par l'union de l'acide arsénieux avec l'oxygène, conséquemment les seuls arséniates qui puissent résister à l'action d'une température élevée, sont ceux formés par les oxydes de la première section, ou par quelques bases très-puissantes, tels que les oxydes plombique, zincique, cobaltique, niccolique et cadmique. Les autres sont décomposés, et l'on obtient les produits suivants : 1° oxyde, acide arsénieux et oxygène ; 2° métal, acide arsénieux et oxygène; 3° oxyde, plus acide arsénieux.

181. *Arsénites.* D'une part, le peu d'énergie de l'acide arsénieux, de l'autre le pouvoir dont il jouit de se volatiliser, font que tous les arsénites subissent une décomposition par la chaleur. Ils se décomposent alors, 1° en acide arsénieux et oxydes (les arsénites à bases faibles irréductibles et non décomposables par la chaleur) ; 2° en acide arsénieux, oxygène et métal (les arsénites des oxydes décomposables par la chaleur) ; 3° en arséniate, oxyde et arsenic métallique (les arsénites à bases d'oxydes potassique, sodique et barytique, et dont les arséniates sont indécomposables par la chaleur).

182. *Nitrates.* L'acide nitrique prend naissance par la combinaison de la vapeur nitreuse N^2O^4, avec 1 vol. d'oxygène.

Cette vapeur nitreuse n'est point le produit d'une combinaison directe; par conséquent tous les nitrates,

sans exception, sont décomposables par la chaleur. Les produits de leur décomposition peuvent être prévus, en tenant compte de la constitution de l'acide et de l'action que la vapeur nitreuse peut exercer sur les oxydes. Quant aux autres produits, ils pourront toujours être prévus, si l'on a égard aux remarques que nous avons signalées.

Les nitrates étant soumis à l'action d'une température élevée, entrent en fusion et se décomposent en oxydes, en vapeur nitreuse N^2O^4 et en oxygène. La chaleur a d'abord pour effet de séparer les éléments du nitrate, puis l'acide nitrique ne pouvant exister libre dans cette circonstance, se décompose lui-même en ses éléments. Ce phénomène n'a lieu qu'avec les nitrates anhydres formés par des bases puissantes autres que celles de la première section.

Lorsqu'on calcine un nitrate hydraté dont l'oxyde est, au contraire, à base faible, il se dégage une certaine quantité de nitrate hydrique (*acide nitrique hydraté*).

D'autres nitrates hydratés se décomposent en acide nitrique, vapeur nitreuse, oxygène et métal pour résidu. Cet effet dépend de l'action qu'exerce la chaleur sur l'oxyde. Enfin, il est des nitrates, comme ceux à bases d'oxydes de la première section, qui ne se décomposent plus de la même manière. Au lieu d'obtenir avec ces nitrates de la vapeur nitreuse, on a d'abord un dégagement considérable d'oxygène, ce qui ne peut s'expliquer qu'en admettant la décomposition de l'acide nitrique en $N^2O^4 + O$. Mais le radical composé N^2O^4, agissant sur l'oxyde RO, reproduit une certaine quantité de nitrate et un composé N^2O^4R, d'après l'équation :

$$2\,N^2O^4 + 2\,RO = \begin{cases} N^2O^4R = 1 \text{ éq. d'un composé}^{1}. \\ N^2O^4 + O + RO : 1 \text{ éq. nitrate.} \end{cases}$$

En faisant agir la vapeur nitreuse sur l'oxyde barytique, on obtient un composé du même genre que le précédent.

Ce premier composé $N^2O^4 + R$ étant formé, se décompose à son tour en suroxyde $RO^2 + N^2O^2$ qui devient libre, et plus tard, ou immédiatement, si la température est suffisamment élevée, le suroxyde se décompose, et l'on obtient pour résidu l'oxyde RO.

M. Thénard a constaté, par des expériences bien précises, qu'en calcinant le nitrate barytique, on obtient du suroxyde; mais qu'en même temps il se trouve toujours du nitrite, ou ce que nous représentons par $N^2O^4 + R$.

183. *Nitrites.* Les nitrites étant le produit de l'action du feu sur les nitrates, sont plus stables que ces derniers, quoique décomposables, comme nous venons de l'établir.

184. *Silicates et borates.* Tous les silicates et borates résistent à l'action du feu, sauf ceux dont la base est réductible par la chaleur seule. Observons cependant que, tandis que des oxydes isolés se décomposent avec la plus grande facilité, ces mêmes oxydes supportent une température incomparablement plus élevée, lorsqu'ils sont à l'état de silicates ou de borates.

185. *Carbonates.* L'état élastique de l'acide carbonique isolé, fait qu'étant en combinaison avec les oxydes, il est si peu retenu par les bases, que l'on voit tous les carbonates se décomposer par la chaleur, excepté les carbonates barytique, potassique, sodique, lithique et strontique, qui résistent à une certaine température,

[1] Ces composés sont ordinairement désignés sous le nom de *nitrites*.

s'ils sont à l'abri de la vapeur d'eau. Dans le cas où ils se trouvent en contact avec cette vapeur, ces cinq carbonates subissent une décomposition.

La composition moléculaire de l'acide carbonique, sa stabilité en présence des températures les plus élevées, la décomposition qu'il éprouve de la part des corps qui peuvent lui enlever de l'oxygène, permettent de se rendre facilement compte des produits qui résultent de la décomposition des carbonates, laquelle a lieu de trois manières différentes.

La première comprend les cas les plus nombreux et les plus simples de décomposition des carbonates; ceux enfin où l'oxyde qui existe dans les carbonates devient libre et met l'acide carbonique en liberté.

La seconde ne présente que peu d'exemples de décomposition, puisqu'elle ne s'observe qu'avec les oxydes capables de passer à un degré supérieur d'oxydation. Dans ce cas, il y a formation d'un oxyde supérieur à celui qui existait dans le carbonate, et réduction de l'acide carbonique, puisqu'il passe à son radical, l'oxyde carbonique.

La troisième s'observe avec tous les carbonates dont les oxydes sont décomposables par la chaleur. Il y a alors un métal pour résidu, dégagement d'oxygène, provenant de l'oxyde qui a subi une décomposition par la chaleur, et enfin dégagement de l'acide carbonique du carbonate.

186. *Bi-carbonates.* Par l'action d'une température très-peu élevée, tous les bi-carbonates passent à l'état de carbonates, et se comportent alors comme ces derniers.

187. *Hydrates.* L'eau est un composé formé directement; mais sa tendance à passer à l'état de fluide élastique, même sous l'influence d'une basse température, et son peu d'énergie (—), font qu'elle ne produit de

composés stables qu'avec un petit nombre de bases, qui se trouvent être précisément les mêmes que celles qui restent en combinaison avec l'acide carbonique.

Les seuls hydrates stables sous l'influence de la chaleur, sont donc les hydrates barytique, potassique, sodique, lithique et strontique. Tous les autres sont décomposés à des températures peu élevées; quelques-uns même le sont à des degrés voisins du point d'ébullition de l'eau. Faisons remarquer que les hydrates qui résistent à l'action de la chaleur, sont décomposables lorsqu'ils se trouvent en présence de l'acide carbonique[1].

Les produits de la décomposition des hydrates sont toujours de l'eau et de l'oxyde, excepté le cas où l'oxyde (ou la base) est réductible.

188. *Chrômates.* L'acide chrômique est produit par la combinaison indirecte de $Cr O^2$ avec O; en sorte que, conformément à la règle relatée (§ 164), les chrômates doivent être décomposables par la chaleur, excepté ceux formés par des bases puissantes et indécomposables par ce même agent.

Les bi-chrômates sont tous décomposables par la chaleur; mais les uns ne sont que ramenés à l'état de chrômates neutres par la décomposition de la moitié de l'acide chrômique qu'ils renferment, tandis que d'autres se décomposent entièrement si le chrômate neutre ne peut exister sous l'influence de cet agent.

Les produits de la décomposition des chrômates et des bi-chrômates par la chaleur sont faciles à prévoir.

En effet, l'acide chrômique ne jouissant que de peu de stabilité, aucun chrômate ne se décompose dans ses éléments, *acide* et *base;* mais si la décomposition a lieu, elle se fait toujours comme si l'acide chrômique et sa

[1] Voyez *Action de l'eau sur les carbonates, et réciproquement.*

base étaient libres. Ainsi l'on a : dégagement d'oxygène, et pour résidu l'oxyde chrômique et un oxyde; dégagement d'oxygène, et pour résidu de l'oxyde chrômique et un chrômate neutre (exemple : bi-chrômate potassique); dégagement d'oxygène appartenant à la base ainsi que celui qui provient de l'acide chrômique, et pour résidu de l'oxyde chrômique et un métal (exemple : chrômate mercurique).

Dans la décomposition des chrômates au moyen de la chaleur, on n'observe point d'oxyde passant à un degré supérieur d'oxydation, parce que les bases qui produisent des réactions de ce genre ne peuvent exister en combinaison avec l'acide chrômique, celui-ci étant immédiatement détruit.

189. *Vanadates.* Les vanadates se comportent sensiblement comme les chrômates, avec cette différence cependant qu'ils jouissent d'une plus grande stabilité et résistent mieux à l'action d'une haute température. L'oxyde $\ddot{V}$, qui peut exister à une haute température, est ordinairement le produit que l'on obtient de la décomposition des vanadates, s'il ne forme pas lui-même avec les bases de ces sels un composé $\ddot{V}a + RO$ ou bien un vanadite.

190. *Manganates et hyper-manganates.* Les hypermanganates sont tous décomposables par la chaleur, en passant à l'état de manganates, dans le cas où ceux-ci peuvent exister; mais dans le cas contraire ils se décomposent comme si l'acide et la base étaient libres.

Les manganates qui peuvent résister à l'action d'une température élevée, sont ceux formés par les oxydes $\dot{K}$, $\dot{N}a$, $\dot{L}i$, $\dot{B}a$, $\dot{S}r$, $\dot{C}a$; les autres, en se décomposant, donnent des produits analogues à ceux que l'on obtient en calcinant isolément les éléments du manganate.

191. *Tungstate.* L'acide tungstique est le produit de l'union directe de $W O^2$ avec 1 vol. d'oxygène; conséquemment tous les sels qu'il peut former résistent à l'action d'une température élevée, si toutefois la base est indécomposable par la chaleur, ou si sous cette influence elle n'est pas de nature à passer à un degré supérieur d'oxydation en enlevant une certaine quantité d'oxygène à l'acide tungstique.

192. *Molybdates.* Ces sels sont très-peu étudiés; mais ils paraissent se comporter de la même manière que les tungstates.

193. Les *antimoniates* et *antimonites* sont peu étudiés aussi, mais ils semblent résister à une température assez élevée.

194. *Columbates, aluminates, titanates, glucinates*, etc. Tous ces sels sont indécomposables par la chaleur, quand les bases qui les constituent ne peuvent point subir de décomposition par cet agent.

Action de la chaleur sur les sels hydratés et les sels doubles.

195. Le premier effet de la chaleur sur les sels hydratés simples ou doubles consiste à expulser l'eau qu'ils renferment, laquelle devient libre par quantités atomiques, si l'on a la précaution de soumettre ces sels au degré de chaleur auquel ils abandonnent la première partie de l'eau qu'ils sont dans le cas de céder.

Lorsqu'après cette première perte d'eau on fait subir aux sels l'action d'une température plus élevée, ils perdent de nouveau une certaine quantité d'eau, et ainsi de suite jusqu'à dessiccation complète si dans cette circonstance le sel lui-même n'éprouve pas de décomposition.

Les températures auxquelles les sels abandonnent leur eau sont très-variables, car quelquefois l'eau se dégage à une température bien inférieure à celle de son ébullition; c'est pourquoi certains sels hydratés ne s'obtiennent qu'à une température très-basse, à 0° par exemple.

D'autres fois ces sels retiennent l'eau à une température supérieure à 100°. En thèse générale, on peut dire que les sels qui, exposés à l'air humide, ont la propriété de se résoudre en liqueur (ce qui les a fait appeler *déliquescents*), n'abandonnent l'eau à laquelle ils sont unis qu'à une température au-dessus de celle de l'eau bouillante.

Lorsque les sels hydratés simples ou doubles ont perdu leur eau par l'action de la chaleur, ils se comportent alors comme il a été dit dans les paragraphes précédents au sujet de chacun des genres de sels en particulier, en tenant compte toutefois de la nature des acides et du rôle que peuvent jouer, par rapport à l'un ou à l'autre, les deux bases d'un sel double.

Le sulfate sodique hydraté, ayant été assez chauffé pour perdre toute l'eau à laquelle il était uni, ne pourra plus éprouver d'autre décomposition par l'action de la chaleur.

Le sulfate aluminico-potassique devrait être décomposé en acide sulfurique, alumine et sulfate potassique; mais l'oxyde aluminique pouvant jouer le rôle d'acide, et l'acide sulfurique étant formé indirectement et de nature à passer à des éléments gazeux, le sulfate potassique éprouve une décomposition de la part de l'oxyde aluminique, de l'acide sulfureux et de l'oxygène, qui deviennent libres, et l'alumine s'unit avec l'oxyde potassique pour former de l'aluminate potassique. Nous pouvons énoncer les cas suivants de décomposition:

1° Sels simples ou doubles pour résidu, et dégagement d'eau;

2° Produits de la décomposition d'un sel simple ou des éléments d'un sel double, et dégagement de vapeur d'eau;

3° Produits de la décomposition d'un sel, et action du produit sur le sel qui n'éprouve par lui-même aucune altération, et dégagement de vapeur d'eau.

Action de la chaleur sur les composés sulfurés métalloïdiques et métalliques.

196. L'action de la chaleur sur les composés sulfurés est sensiblement la même que celle exercée par cet agent sur les composés oxydés. Il n'y a que quelques exceptions que nous aurons soin de faire remarquer.

Parmi les composés sulfurés métalloïdiques, tous ceux correspondants aux composés obtenus par l'oxygène se comportent de la même manière, excepté le sulfide tellureux, qui n'est point stable et se décompose en ses éléments, tandis que l'acide tellureux résiste à l'action de la chaleur.

Les sulfides phosphorique et phosphoreux n'ont pas non plus le même degré de stabilité.

Les composés sulfurés métalliques ont la plus grande ressemblance avec les oxydes fixes, car ces derniers ont leurs sulfures fixes correspondants. Les suroxydes sont décomposables en oxyde et en oxygène; les sulfures qui leur correspondent se décomposent également en sulfure et en soufre, à l'exception des sur-sulfures des métaux alcalins. Enfin, l'on a vu des oxydes décomposés en oxygène et en métal, et les sulfures correspondants ont les mêmes propriétés, puisqu'ils se décomposent en métal et en soufre, excepté les sulfures argentique et

mercurique. Ces deux exceptions cessent d'avoir leur valeur, quand on se rappelle que l'oxyde argentique est stable sous l'influence d'une température élevée, et qu'il ne perd l'oxygène qui le constitue que par un abaissement de température.

Le sulfure mercurique cesse d'être stable sous l'influence de la chaleur, si on le fait passer au travers d'un tube en porcelaine chauffé au rouge. Chauffé dans un matras, il se sublime, parce que dans cette circonstance son point d'ébullition est inférieur à celui où ses éléments se dissocient.

Les rapprochements que nous venons de faire entre les oxydes et les sulfures seront peut-être rejetés par les chimistes qui, ayant adopté sans examen les expériences publiées, il y a peu de temps, sur les sulfures, en ont admis la décomposition par la chaleur.

M. Fournet a démontré, par de nombreuses expériences, que la plupart des sulfures étant chauffés, fournissent des produits évidents de décompositions partielles; mais jamais il n'a pu prouver, non-seulement une décomposition complète, mais pas même une décomposition un peu avancée du sulfure qu'il soumettait à l'action de la chaleur. Or, comme il est de l'essence de toute action chimique d'avoir lieu dans des conditions physiques déterminées, il est évident qu'il ne pourrait y avoir de décomposition partielle, qu'autant qu'il y aurait production de nouveaux composés entre la partie du sulfure qui est restée intacte, et celle qui a subi une décomposition. Comme ce n'est pas de cette manière que se comportent les sulfures, il faut rechercher la cause de leur décomposition anormale, dans les conditions mêmes où l'on a expérimenté.

Nous nous permettrons de dire ici qu'il nous semble

que l'on n'a pas suffisamment tenu compte de la nature des vases dont on s'est servi et de l'influence qu'elle pouvait exercer sur les composés; influence qui, quoique faible, peut déterminer des actions consécutives plus importantes qu'on ne le suppose d'abord.

Toutes les fois qu'on atteint le degré de chaleur où les éléments d'un corps cessent de pouvoir exister, il y a décomposition; elle est toujours complète si l'on prolonge suffisamment la durée de l'expérience. Rien e semblable n'a lieu lorsqu'on chauffe les sulfures, car e très-faibles proportions de ces composés subissent ules une décomposition, et, à partir de ce point, si l'on rolonge l'expérience, la décomposition n'augmente pas une manière appréciable.

Lorsqu'on expérimente sur des produits de différents rdres, on ne doit pas perdre de vue les réactions qui nt lieu nécessairement par l'équilibre qui s'établit entre le composé que l'on soumet à l'expérience, et la nature du vase que l'on emploie, si ce dernier est de matière composée.

Action de la chaleur sur les sulfo-sels.

197. Les produits qui peuvent résulter de l'action de la chaleur sur les sulfo-sels se déduisent naturellement de ce que nous avons dit de l'influence de cet agent sur les sulfures et les sulfides.

Action de la chaleur sur les composés séléniés et tellurés.

198. On ne connaît encore qu'un très-petit nombre e ces composés; en sorte que l'étude de l'action que chaleur exerce sur eux laisse beaucoup à désirer. éanmoins, ce que l'on sait déjà des phénomènes de

décomposition que la chaleur fait éprouver à ce genre de composés, prouve clairement qu'ils peuvent être calqués sur l'action que le calorique exerce sur les oxydes et les sulfures, avec cette différence toutefois que les séléniures et les tellurures correspondant aux oxydes décomposables par la chaleur, sont stables ou ne se décomposent que très-difficilement.

Action de la chaleur sur les composés formés par les corps halogènes.

199. *Composés métalloïdiques.* Toutes les combinaisons formées directement par l'union des corps halogènes avec les métalloïdes sont stables sous l'influence de la chaleur (tableau *D*).

200. *Composés métalliques.* Les corps halogènes, se combinant directement avec presque tous les composés qu'ils forment avec les métaux, résistent pour la plupart à l'action d'une température élevée, s'ils ne se trouvent en présence de l'eau. Ceux, en petit nombre, qui se décomposent; se transforment toujours, 1° en chlore, brôme et iode qui se dégagent, et en un nouveau chlorure, brômure et iodure, qui restent pour résidu (chlorure manganique); 2° en chlore, brôme et iode, qui se dégagent, et en un métal qui reste pour résidu.

Les composés des corps halogènes qui se décomposent le plus facilement sont ceux formés par les métaux dont les oxydes sont eux-mêmes décomposables. Il faut cependant en excepter les composés du mercure, de l'argent et de l'osmium qui sont stables, de même que le sont, dans de certaines conditions de température, quelques composés de l'iridium et du rhodium.

On ne doit pas non plus perdre de vue que les com-

posés qui jouissent de la plus grande stabilité, sont les fluorures, chlorures, brômures et iodures.

Le chlorure cuivrique peut perdre une certaine quantité de chlore, et passer à l'état de chlorure cuivreux, de même que nous avons vu l'oxyde cuivrique perdre une certaine quantité d'oxygène, et passer à l'état d'oxyde cuivreux.

Action de la chaleur sur les composés binaires du second ordre, formés par les composés binaires des corps halogènes.

201. Nous avons signalé l'existence de composés résultant de l'union des fluorides, chlorides, brômides et iodides avec les fluorures, chlorures, brômures et iodures. En général, ces composés anhydres sont stables en présence de la chaleur : les exceptions portent, 1° sur ceux qui renferment un composé formé indirectement ou de nature à ne pouvoir exister isolément sous l'influence de la chaleur ; 2° sur ceux dont les éléments ont l'un pour l'autre une tendance trop faible, et diminuée encore par la propriété que possèdent un grand nombre de composés fluorés, chlorurés, brômés et iodurés, d'exister à l'état de fluides élastiques (§ 159).

Tous ceux de ces composés du second ordre qui ont pour bases les chlorures, brômures, iodures aurique, platinique, rhodique et palladique, sont décomposables.

Des décompositions bien plus nombreuses encore peuvent avoir lieu sous l'influence de l'eau, parce qu'alors il y a altération, formation d'un composé oxydé[1]

[1] Voyez *Altérations que l'eau fait éprouver aux composés des corps halogènes.*

et production d'un hydracide aux dépens de l'hydrogène de l'eau décomposée et du corps halogène.

Action de la chaleur sur les composés phosphorés et arséniés.

202. *Composés métalloïdiques.* Le peu de tendance du phosphore et de l'arsenic à former des combinaisons qui d'ailleurs n'ont lieu qu'indirectement, fait que leurs composés ne jouissent que de peu de stabilité.

Les phosphures et arséniures hydriques, qui sont les seules combinaisons dans lesquelles le phosphore et l'arsenic jouent le rôle d'élément (—), sont destructibles par la chaleur et laissent un dépôt de phosphore ou d'arsenic, accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

203. *Composés métalliques.* L'action de la chaleur sur ces composés n'est point suffisamment établie; elle mérite donc un nouvel examen. On sait cependant que les composés de phosphore et d'arsenic qui ont pour bases des métaux alcalins sont stables; que la plupart des autres sont décomposables par la chaleur, et ramenés à des degrés de *phosphurations* ou d'*arséniurations* moindres; qu'enfin quelques-uns sont même décomposés en métal et en phosphore ou en arsenic qui se dégage.

Action de la chaleur sur les composés du nitrogène.

204. *Composés métalloïdiques.* Bien qu'aucun composé du nitrogène avec les métalloïdes ne puisse être obtenu directement, il paraîtrait cependant, d'après les expériences de MM. Rose et Soubeiran, qu'il existe des combinaisons stables, résultant de l'union du nitrogène avec le phosphore et avec le soufre. Si cela était,

la règle générale que nous avons établie, qu'un composé indirect ne présente jamais de stabilité, serait en défaut. Or il nous semble qu'il ne peut en être ainsi, et que ces composés doivent renfermer les corps $N^2 H^2$ ou $N^2 H^4$: il serait donc bien important de reprendre les expériences de ces chimistes, afin d'être définitivement fixé sur la véritable composition des corps qu'ils ont étudiés.

205. *Carbures.* Tous ceux qui sont formés directement sont stables et n'éprouvent point de décomposition de la part de la chaleur.

206. *Alliages.* Tous les alliages résistent à l'action de la chaleur, à moins qu'ils ne renferment du mercure ou un métal assez volatil qui, en raison de cette propriété, se dégage. Les alliages peuvent encore se décomposer par la chaleur, lorsqu'ils sont formés par un métal très-fusible et un métal qui l'est moins; car en chauffant un alliage de ce genre sur un plan incliné, à une température un peu supérieure à celle où le premier de ces métaux entre en fusion, celui-ci s'écoule, et alors se produit le phénomène connu sous le nom de *liquation.* Le corps le moins fusible reste sur le plan incliné, tandis que le corps fusible s'écoule.

Dans tout ce que nous avons dit de l'action de la chaleur sur les corps composés, il n'a pas encore été fait mention des composés du cyanogène, ni de ceux qui résultent de l'union de l'ammoniaque avec les différents acides, parce que, d'une part, le cyanogène et l'ammoniaque, étant de nature composée et formés indirectement, sont destructibles par la chaleur, et parce que, de l'autre, le cyanogène se comporte comme un corps simple analogue au chlore et l'ammoniaque avec un équivalent d'eau comme une base, laquelle devient comparable aux oxydes potassique, sodique, etc. Il suit de

là que la présence de ces composés dans une série de combinaisons doit rendre toute généralité, si ce n'est impossible, du moins très-difficile à établir, et cela surtout en raison des nombreuses exceptions qui se présentent. Ce sont ces motifs qui nous ont déterminé à étudier isolément ici les composés qui nous occupent.

Action de la chaleur sur les composés du cyanogène.

207. Le cyanogène ne produit de composés binaires stables qu'avec les métaux alcalins. Toutes les autres combinaisons qu'il forme sont destructibles par l'action d'une température plus ou moins élevée, et leur décomposition, variable en ses produits, peut donner, 1° ou un métal et du cyanogène; 2° ou un carbure, du nitrogène et du cyanogène; 3° ou enfin un composé qui, relativement au cyanogène, est plus riche en nitrogène et qui joue en outre le rôle d'un nouveau corps halogène.

Les cyanures doubles sont toujours décomposables par la chaleur, comme s'il s'agissait des cyanures simples; mais ils ne le sont que partiellement, s'ils renferment au nombre de leurs principes constituants un cyanure alcalin.

Tous les composés oxydés du cyanogène, sans exception, sont décomposables par le calorique : les uns le sont facilement, d'autres n'éprouvent de décomposition que sous l'influence d'une température élevée. Les produits de leurs décompositions peuvent toujours être prévus, si l'on tient compte de la nature des éléments du cyanogène; car l'un d'eux, le nitrogène, ne peut former aucune combinaison sous l'influence de la chaleur, et l'autre, le carbone, peut au contraire se combiner avec l'oxygène : par conséquent la présence du

charbon devient un élément de destruction dans un composé renfermant de l'oxygène.

Action de la chaleur sur l'ammoniaque et les sels ammoniacaux.

208. Dans le § 81 nous avons constaté que l'ammoniaque se forme indirectement; d'où il suit qu'étant chauffé, ce composé doit être détruit. Ainsi, en le faisant passer au travers d'un tube en porcelaine, chauffé au rouge, il subit une décomposition totale, et se transforme en nitrogène et hydrogène, dans le rapport de 1 vol. de nitrogène pour 3 d'hydrogène.

Cette décomposition de l'ammoniaque par la chaleur occupe une place importante dans l'histoire de la chimie; car ce fut elle qu'on opposa à la théorie de Lavoisier sur l'alcalinité et l'acidité des substances, propriétés qui ne sont pas toujours dues à la présence de l'oxygène, comme le pensait ce célèbre chimiste (§ 13, tableau *B*). Nous avons fait voir que l'ammoniaque s'unit avec les oxacides et les hydracides, pour donner naissance à des sels dont la composition peut recevoir des interprétations différentes. Ainsi dans un cas on peut admettre la combinaison pure et simple de l'ammoniaque avec l'acide; dans l'autre, si c'est un oxacide, un équivalent d'eau $H^2 O$ est indispensable à la constitution du sel. Dans ces deux cas, en étudiant l'action de la chaleur sur les composés ammoniacaux, on doit toujours tenir compte de la réaction que l'un des éléments, l'hydrogène, peut faire éprouver aux acides auxquels l'ammoniaque est unie.

Les composés salins ammoniacaux résultent de l'union :

1° De l'ammoniaque $H^6 N^2$ avec les fluoride, chloride,

brômide, iodide, sulfide, sélénide et telluride hydriques, de manière à former les composés $H^2 R^2 + H^6 N^2$, ou $H^2 R + H^6 N^2$. Or, comme il n'y a aucune raison pour que R se porte plutôt sur l'hydrogène de l'ammoniaque que sur l'hydrogène auquel il est uni, des combinaisons de ce genre doivent résister à l'action de la chaleur, tant que le composé n'éprouve pas une température rouge, parce que dans ces circonstances l'ammoniaque étant décomposée par elle-même, le sel ammonique l'est aussi à son tour.

Nous avons raisonné dans l'hypothèse où l'ammoniaque et les chlorides et brômides hydriques continuent d'exister dans le composé. Mais, même en admettant l'existence de l'ammonium, nous ne trouverions pas de raison pour que les choses se passassent autrement : $H^6 N^2 + H^2 R$ ou $H^6 N^2 + H^2 R^2 = (H^8 N^2) + R$ ou $(H^8 N^2) + R^2$, c'est-à-dire des combinaisons analogues au sulfure potassique (K) S, ou au chlorure potassique (K) Cl^2; composés que nous avons vus exister à une très-haute température, et qui doivent par conséquent être stables à une température assez élevée.

2° De l'ammoniaque avec tous les composés binaires formés par les corps halogènes, les fluorides, chlorides, brômides, iodides métalloïdiques et métalliques, ainsi qu'avec les fluorures, chlorures, iodures, brômures métalliques.

En chauffant ces composés, il peut y avoir en même temps destruction partielle ou totale de l'ammoniaque et du composé binaire auquel elle est unie, parce que l'hydrogène de l'ammoniaque peut se combiner au corps électro-négatif du composé : par exemple, un chloride et un chlorure peuvent être détruits l'un et l'autre, et alors le chlore, se combinant avec l'hydrogène, forme du chloride hydrique. Le nitrogène et le radical du

chloride ou du chlorure deviennent libres, à moins que la réduction de l'ammoniaque ne soit incomplète; circonstance dans laquelle il se forme des combinaisons nouvelles, soit entre le nitrogène et le radical simple du chloride, soit entre N^2H^2 ou N^2H^4 et le radical simple ou composé du chloride ou du chlorure.

En calcinant le composé que l'on obtient par l'action du chloride phosphoreux ou phosphorique sur l'ammoniaque, M. Rose a découvert un corps renfermant du phosphore et du nitrogène. M. Soubeiran, en faisant de semblables expériences, a obtenu avec le chloride sulfureux un composé dans lequel il n'a trouvé que du soufre et du nitrogène (§ 55).

Si l'on calcine des combinaisons de ce genre dont le radical est un métal, c'est ce dernier que l'on a pour produit de la calcination, parce que, comme nous l'avons établi § 104, le nitrogène ne se combine que très-difficilement avec les métaux.

3° De l'ammoniaque avec les oxacides, ces derniers pouvant être anhydres ou hydratés.

Il n'existe de véritables oxy-sels ammoniacaux qu'autant qu'ils renferment au nombre de leurs principes constituants un équivalent d'eau. On a alors pour formule générale de toutes ces combinaisons $H^8N^2O + A$. Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur un oxacide anhydre, il y a formation d'eau et combinaison de R [1] avec H^4N^2. Ce nouveau composé devient libre ou se combine avec l'eau (H^2O), produite par l'union de 2 vol. d'hydrogène appartenant à l'ammoniaque et 1 vol. d'oxygène appartenant à l'acide.

L'action de la chaleur sur les oxy-sels ammoniacaux a quelquefois pour effet d'enlever les éléments des 2 éq.

[1] Par R on entend le radical simple ou composé, qui, uni à 1 vol. d'oxygène, constitue l'acide A.

d'eau, et alors on a les composés $H^4N^2 + R$; d'autres fois, et c'est ce qui arrive le plus fréquemment, il y a destruction de l'ammoniaque et de l'oxacide : celui-ci, perdant de l'oxygène, passe tantôt à un degré inférieur d'oxydation, pour former une nouvelle combinaison avec une portion de l'ammoniaque, ou ne forme pas du tout de combinaison; tantôt cet oxacide perd la totalité de son oxygène pour repasser au radical qui lui a donné naissance.

Enfin, l'ammoniaque et l'oxacide, se détruisant réciproquement, pourront donner des produits en relation avec la nature et la composition de l'oxacide employé.

L'oxalate ammonique $H^8N^2O + (C^2O^2 + O)$ se transforme, étant chauffé, en $(H^4N^2 + C^2O^2) + H^4O^2$.

Le sulfate ammonique chauffé se transforme partiellement en $\ddot{S}H^4N^2$ ou même en nitrogène et sulfite ammonique.

Le séléniate ammonique chauffé donne naissance à du nitrogène et à du sélénium.

Le nitrate ammonique soumis à l'action de la chaleur se transforme en eau et en oxyde nitreux, parce que ses éléments peuvent satisfaire à cette double décomposition (p. 109).

Enfin, les oxy-sels ammoniacaux obtenus par des oxacides formés directement et irréductibles par l'hydrogène même au rouge sombre, se décomposent d'une manière très-simple. L'acide devient toujours libre, et l'ammoniaque se décompose comme si elle était chauffée isolément, avec cette différence cependant qu'elle ne subit de décomposition complète qu'à une température supérieure à celle où l'ammoniaque se fût décomposée, si elle eût été chauffée libre.

L'ammoniaque peut former des combinaisons parti-

calières avec les oxydes métalliques[1]. Ces combinaisons se détruisent en donnant naissance à des produits qui ne sont point connus, les décompositions étant si rapides qu'il n'a pas encore été possible de les étudier.

Action de la lumière sur les corps.

209. La lumière présente tant de rapport avec le calorique, qu'il est peu d'actions chimiques obtenues par le premier de ces agents qui ne puissent également avoir lieu au moyen du second. Lavoisier a parfaitement démontré tous les points de ressemblance qui existent entre ces deux fluides, et en même temps il s'est demandé si la lumière est une modification du calorique ou si c'est le calorique qui est une modification de la lumière. Ne pouvant résoudre cette question, qui n'est pas encore décidée aujourd'hui, Lavoisier, tout en distinguant la lumière du calorique, n'en convient pas moins qu'ils ont des qualités communes et qu'ils produisent en partie les mêmes effets.

Si le cadre de cet ouvrage nous permettait d'entrer dans quelques détails à ce sujet, nous exposerions ici les intéressantes expériences de M. Biot sur la polarisation circulaire, ainsi que celles qu'il a faites conjointement avec nous sur le même sujet. Contraint de nous restreindre dans des généralités, nous nous bornerons à énoncer les lois de la polarisation circulaire établies par M. Biot, et à rappeler les principaux phénomènes qui ont été observés.

On sait, d'après les expériences de M. Arago, qu'en faisant passer un rayon simple de lumière, réfléchi spéculairement à travers une lame de cristal de roche

[1] Voyez *Action de l'ammoniaque sur les oxydes.*

perpendiculaire à l'axe, les rayons colorés composant la lumière simple sont plus ou moins déviés du plan de polarisation primitif et qu'il s'y passe un phénomène connu sous le nom de *polarisation circulaire*. En cherchant par des expériences les lois de ces phénomènes, M. Biot a obtenu les résultats suivants :

1° Les déviations qu'une même épaisseur de cristal imprime aux différents rayons colorés dont la lumière blanche se compose, croissent avec la réfrangibilité en raison inverse du carré de longueurs des accès.

2° Ce rapport est sensiblement le même dans toutes les substances qui exercent ce genre d'actions, en exceptant l'acide tartrique.

3° Pour chaque substance, la déviation du plan de polarisation d'un même rayon simple est proportionnelle à l'épaisseur de la plaque, ce qui produit une véritable rotation.

4° Si l'on interpose dans le trajet d'un rayon polarisé deux substances douées de propriétés rotatoires contraires, la seconde défait en tout ou en partie la rotation que la première avait imprimée au plan de polarisation des rayons ; et, selon qu'elle est moins, ou plus, ou également épaisse, elle laisse subsister un excès de la rotation primitive, ou donne elle-même un excès dans son sens propre, ou enfin détruit complétement la rotation que la première avait imprimée au rayon. Cette compensation se produit également avec des substances solides, liquides ou gazeuses, placées successivement ou même mêlées, pourvu qu'elles n'agissent point chimiquement les unes sur les autres.

5° Pour chaque substance, l'arc de déviation est proportionnel au nombre des molécules qui se trouvent dans le trajet du rayon lumineux, indépendamment de l'intervalle plus ou moins considérable que l'on peut

établir accidentellement entre les particules de la substance, en modifiant leur aggrégation. M. Biot a confirmé ce résultat de deux manières, 1° en suivant une substance, l'essence de térébenthine, depuis l'état solide, en combinaison avec l'acide chloride hydrique, jusques et y compris l'état de vapeur; 2° en formant des dissolutions de sucre de canne de proportions diverses, et montrant qu'elles assignent toujours au sucre le même pouvoir de rotation moléculaire, lorsqu'on a égard à la longueur du trajet et à la densité.

De ces faits M. Biot a conclu que l'action des corps sur un rayon polarisé était une propriété moléculaire, et que par le sens qu'elle affectait ou l'intensité de son pouvoir, elle devenait une condition caractéristique de l'état moléculaire actuel d'un corps. Par là M. Biot a démontré :

1° Que l'essence de térébenthine est constituée différemment de l'essence de citron;

2° Que le camphre des laurinées diffère du camphre des labiées;

3° Que la gomme, le sucre de cannes, de raisin, de fécule et la mannite diffèrent essentiellement.

La polarisation circulaire ayant ainsi donné à M. Biot un caractère sensible, qui imprime une condition actuelle de l'état moléculaire des corps dans lesquels on peut en reconnaître l'existence, il était intéressant de suivre les applications d'un pareil indice dans les réactions chimiques, où la substance soumise aux expériences éprouve des modifications successives, dont on pouvait ainsi espérer d'observer l'accomplissement et les progrès. Pour cela, il fallait évidemment que la substance soumise aux agents chimiques possédât la propriété rotatoire en vertu de sa constitution propre avant l'intervention de ces agents, et qu'elle continuât de la

posséder, seulement avec des variations d'intensité ou de sens, dans toutes les transmutations qu'ils lui feraient subir. Ces conditions se trouvent parfaitement réalisées dans la série des modifications que la fécule, la gomme arabique, le sucre de canne et le sucre de lait éprouvent sous l'influence prolongée des acides étendus.

En conséquence nous avons choisi cet ordre de phénomènes pour sujet de nos observations, et nous avons vu, M. Biot et moi :

1° Que la fécule et la dextrine, en se transformant en sucre par l'acide sulfurique, changent de pouvoir rotatoire; et que celui-ci diminue dans le rapport de 66° à 42, ou bien dans celui de 66° à 25, si l'on prolonge l'action de l'acide sur ces substances.

2° Que le sucre de lait, en se transformant par les acides en sucre fermentescible, change également de pouvoir rotatoire, mais qu'au lieu de diminuer, comme dans le cas précédent, il y a une augmentation dans le rapport de 16 à 20.

3° Que le sucre de cannes peut se transformer en sucre de raisin par l'action de tous les acides, pourvu que ces derniers soient employés dans le rapport de leur équivalents. Cette transformation est accompagnée d'un changement dans le pouvoir rotatoire. C'est ainsi qu'une dissolution de sucre de canne, ayant une force rotatoire = à 42° vers la droite, qui serait transformée en sucre de raisin, ne manquerait plus que 15° vers la gauche.

4° Qu'enfin la gomme subit également une modification de la part des acides étendus d'eau, et que cette modification est accompagnée d'un changement dans le pouvoir rotatoire. Une dissolution de gomme douée d'un pouvoir rotatoire = 12° vers la gauche, acquiert un pouvoir rotatoire de 22° vers la droite. Peut-il être des expériences

plus intéressantes pour le chimiste que celles qui lui permettent de suivre, à l'aide d'un prisme, les altérations chimiques qu'éprouvent les substances soumises à l'influence de divers agents, et de distinguer les corps qui se confondent par tous les caractères apparents, que l'analyse élémentaire ne peut pas même nous aider à reconnaître? Qu'y a-t-il enfin de plus remarquable que ces réactions brusques, dans lesquelles on voit qu'à des degrés de température compris entre 23° et 27, le sucre de canne se transforme subitement en sucre de raisin, par l'influence de l'acide sulfurique, et que sous l'influence du même agent, mais entre 95° et 100°, la fécule passe subitement aussi à l'état de sucre d'amidon.

Il est à regretter que M. Biot n'ait pas déterminé le pouvoir rotatoire des corps, en prenant des quantités de chacun d'eux, qui fussent entre elles comme les nombres exprimant les équivalents chimiques des corps; car il en serait évidemment résulté de nouveaux rapprochements entre la composition moléculaire des corps et la propriété dont quelques-uns jouissent de dévier inégalement les rayons de lumière polarisée. En déterminant le pouvoir rotatoire des liquides, il aurait été mieux, à notre avis, de les prendre à leur point d'ébullition ou à des points équidistants, puisque alors seulement les liquides sont comparables entre eux. Le pouvoir rotatoire d'un corps est en rapport avec sa densité, et celle-ci varie avec la température et d'une manière inégale, puisque la dilatation des liquides n'est point la même pour tous et qu'elle est proportionnelle aux molécules: on voit donc qu'il est difficile, pour ne pas dire impossible, d'établir des relations bien rigoureuses entre le pouvoir rotatoire des corps et leur composition moléculaire, si l'on ne prend les précautions que nous venons d'indiquer.

Action de l'électricité sur les corps.

210. Il est peu de découvertes qui aient excité l'étonnement et provoqué plus d'enthousiasme que ... de Volta. Ce célèbre physicien, en faisant connaît... pile et les effets merveilleux qu'elle produit, eut le ... d'attirer sur elle et de fixer pour bien longtemps ...tention de tout le monde savant. Maintenant en... chacun veut répéter ses expériences; on les vari... mille façons, soit en opérant sur des corps différ... soit en changeant la forme et les dimensions de... ...pareils, et presque tous croient leurs efforts couro... de succès. Alors même que l'étude des actions él... ...ques ne peut nous conduire qu'à des hypothèses, c... ... se présentent avec des caractères qui séduise... ...ntraînent. C'est ainsi que parmi les expérimenta... ...uns ont cherché dans l'action du fluide électriq... ...son de l'existence de certains êtres, tandis que ... ...tres, plus enthousiastes et plus hardis, ont cru tr... ... ce même agent le moteur universel de la na...

... les immortelles découvertes de Davy, su... ... de la pile, naît une théorie des phénomène... ... d'après laquelle ces phénomènes sont tou... ...

... corps électrisés de noms contraires s'attiren... ... électrisés de même nom se repoussent. ... simple, si facile à saisir, fut bientôt ad...

Ainsi, tout devient expliquable au moyen du fluide électrique, et dans leur confiance exclusive en ce moyen de recherche, il s'est même trouvé des chimistes qui ont accusé Lavoisier d'avoir, par son talent et l'influence de sa doctrine, détourné la science des voies de progrès qui lui étaient ouvertes.

Ce n'est point à moi qu'il appartient de venir justifier ce grand homme des reproches peu mérités qui lui ont été adressés; ses travaux d'ailleurs, par le cachet dont ils sont empreints, y répondent suffisamment, et d'autant mieux que les découvertes qui se font de nos jours sur les phénomènes électriques ont presque toujours pour résultat d'appuyer et de rajeunir les opinions de Lavoisier.

En jetant un coup d'œil rapide sur les plus importantes et les plus récentes de ces découvertes, on remarque, 1° que la quantité d'électricité est en rapport avec les équivalents chimiques; 2° que l'électricité voltaïque n'est point due à un simple contact, mais bien à une action chimique; 3° que l'électricité produit tous les phénomènes physiques que la chaleur fait éprouver aux corps; 4° que la chaleur développée dans les corps les rend électriques; 5° que les produits de décomposition qu'éprouvent les corps qui sont soumis à l'action d'une pile, ne sont le plus souvent que le résultat de décompositions consécutives; 6° et qu'enfin il semble certain qu'il n'existe pas deux matières ou deux fluides électriques.

Les résultats de toutes ces expériences opèrent donc un rapprochement entre l'électricité et le calorique. Or, quelle était la pensée dominante de Lavoisier, pensée qui apparaît encore dans tous ses travaux? N'était-elle pas que le calorique joue un grand rôle dans tous les phénomènes chimiques? que ceux-ci n'ont jamais lieu

sans qu'il y ait des changements plus ou moins faciles à saisir dans la température des corps? Quelles sont ses opinions relativement à la manière dont ce fluide agit sur les corps? Admet-il des combinaisons arbitraires? C'est lui-même qui va nous répondre.

« On conçoit, dit-il, que chaque mixte, chaque com-« biné a sa proportion de fluide igné qui lui est propre, « une espèce de point de saturation exact; car la loi de sa-« turation paraît être générale dans toutes les combinai-« sons physiques et chimiques. »

Si l'on veut savoir quelle est la part qu'il accorde à l'influence de la chaleur dans les phénomènes chimiques, on n'a qu'à lire les réflexions suivantes, qui se trouvent à la fin de son travail sur les dissolutions des métaux dans l'acide nitrique.

« On voit donc que plus on approfondit la chimie, « plus les résultats simples en apparence deviennent « compliqués; nous ne connaissions que deux ou trois « forces qui avaient lieu dans la dissolution des métaux, « et il s'en trouve aujourd'hui un plus grand nombre. « Ces forces sont :

« 1° L'action de la chaleur, qui tend à écarter les mo-« lécules de l'eau et à les réduire en vapeur;

« 2° L'action de cette même chaleur, qui tend à désu-« nir les principes de l'acide nitreux et à le convertir « en substances gazeuses;

« 3° L'action de cette même chaleur sur les principes « constitutifs de l'eau;

« 4° L'action de cette même chaleur qui diminue « l'affinité d'agrégation du métal, et tend à en écarter « les parties;

« 5° L'action réciproque du gaz nitreux et du prin-« cipe oxygène;

« 6° Leur action combinée sur l'eau;

« 7° L'action du métal sur le principe oxygène de l'a-
» cide et sur celui de l'eau;

« 8° L'action de l'acide sur le métal ou plutôt sur
» l'oxyde métallique.

« Connaître l'énergie de toutes ces forces, parvenir à leur donner une valeur numérique, les calculer, est le but que doit se proposer la chimie : elle y marche à pas lents; mais il n'est pas impossible qu'elle y parvienne. »

Lavoisier dit plus loin :

« J'espère que la lecture de ce mémoire fera entrevoir la possibilité d'appliquer l'exactitude du calcul à la chimie; mais avant tout, il faut des données certaines qui puissent servir de base, et c'est à quoi je vais m'attacher. »

Par ce que je viens de dire de l'électricité, on verra que je ne suis pas du nombre de ceux qui expliquent tout par elle, comme si elle était la cause première et unique de tous les phénomènes naturels. J'avouerai même qu'il m'a souvent semblé qu'on en faisait abus, en s'en servant commodément pour l'explication de phénomènes plus ou moins bien observés.

Les faits nombreux qu'il y aurait à présenter et à discuter pour pouvoir nous prononcer entre les différentes opinions qui ont été émises au sujet de l'électricité dans la manière dont elle agit sur les corps, ne peuvent trouver place ici. Nous renvoyons le lecteur au précieux *Traité de l'électricité et du magnétisme*, publié par M. Becquerel.

CHAPITRE X.

ÉQUILIBRE DES CORPS.

211. Les corps mis en présence ne peuvent rester indifférents, et se mettent en équilibre en réagissant les uns sur les autres et en produisant de nouveaux corps qui sont en relation avec les nouvelles conditions dans lesquelles ils se trouvent. Il ne peut en être autrement, car on ne concevrait pas que des corps simples et des corps composés, n'existant qu'à des conditions physiques déterminées, formant les uns des combinaisons directes, les autres des combinaisons indirectes, pussent se trouver en présence sans que de nouveaux arrangements s'établissent entre eux.

D'après la propriété que nous avons reconnue aux corps de jouir les uns par rapport aux autres d'une inégale tendance, on ne comprendrait pas non plus que des corps simples se trouvassent en contact avec des corps composés; des corps composés du premier ordre en contact avec d'autres composés d'un ordre plus élevé, sans qu'il y eût entre eux de nouvelles combinaisons.

La connaissance des différents produits qui peuvent naître du contact des corps simples avec des corps composés, ou des corps composés entre eux, constitue, selon nous, *l'étude des conditions d'équilibre des corps*, ces derniers étant considérés sous le point de vue chimique seulement.

Cette étude comporte, 1° la connaissance des combinaisons diverses qui peuvent avoir lieu entre tous les

différents composés; 2° les conditions physiques d'existence de tous les corps simples et composés; 3° et enfin l'action qu'exerce un corps simple ou composé sur les composés divers; action qui doit se déduire de l'inégale tendance des éléments les uns vers les autres.

Les deux premières parties ont déjà été examinées, il ne nous reste à étudier que la troisième. Nous avons procédé à l'étude des combinaisons avant que de parler de la réaction des corps les uns sur les autres, parce que les corps que l'on soumet à l'action d'autres corps, ne peuvent généralement se transformer qu'en des produits déjà connus, ou dont il est aisé de prévoir l'existence; il est donc indispensable de commencer par établir les différents composés qu'on est dans le cas d'obtenir avec la matière mise à notre disposition, ainsi que les conditions physiques d'existence de ces composés, c'est-à-dire la manière dont ils se comportent sous l'influence de la chaleur.

C'est à cette étude que nous allons nous livrer maintenant; mais avant que d'examiner isolément les réactions des corps, nous croyons nécessaire, afin d'éviter d'inutiles répétitions, de présenter dans leur ensemble les principaux phénomènes qu'on est à même d'observer. Ces phénomènes sont ou généraux et applicables à tous les corps, ou bien plus ou moins spéciaux, c'est-à-dire qu'ils n'ont trait qu'à une certaine classe de corps. Enfin, pour donner plus de clarté à notre exposition, nous y consacrerons des formules conventionnelles, pour désigner les composés appartenant aux différents ordres établis par M. Berzélius, lesquels, comme on l'a vu page 6, sont au nombre de quatre.

Les différents degrés d'oxydation, de sulfuration, de chloruration des corps sont, d'après M. Berzélius, des séries de composés binaires du premier ordre.

21

A étant l'un des corps simples faisant fonction d'acide......... B étant l'autre corps simple faisant fonction de base............	on aura le compos $AB = A^1$ ou $AB = B^1$

On aura :

A^1 Si le composé binaire du premier ordre fait fonction d'acide B^1 Si le composé binaire du premier ordre fait fonction de base	et le composé sera $(A^1 B^1) = A^2$ ou $(A^1 B^1) = B^2$

On aura :

A^2 Si le composé binaire du second ordre fait fonction d'acide..... B^2 Si le composé binaire du second ordre fait fonction de base....	et pour composés $(A^2 B^2) = A^3$ ou $(A^2 B^2) = B^3$

On aura :

A^3 Si le composé binaire du troisième ordre fait fonction d'acide B^3 Si le composé binaire du troisième ordre fait fonction de base	et $(A^3 B^3)$ ou un co posé binaire quatrième ord

Ces quatre ordres établissent des distinctions entre composés, mais ils n'ont pour nous de valeur réelle qu' tant qu'il s'agit de distinguer un corps composé for de deux corps élémentaires d'un autre corps composé q en contient trois; car, d'après notre manière de voir, différents degrés d'oxydation d'un même corps peuve présenter des combinaisons d'ordres parfaitement d tincts; ainsi les oxydes aluminique, chrômique et f rique, qui, d'après M. Berzélius, sont des composés naires du premier ordre, sont, à notre avis, des compo binaires du second ordre, mais à deux éléments seu ment, et que nous ne confondons point avec les co posés binaires du second ordre de M. Berzélius, lesqu renferment trois éléments.

Les sulfates barytique, calcique et ferreux sont tous trois des composés binaires du second ordre, formés : le premier, de soufre, d'oxygène et de baryum ; le second, de soufre, d'oxygène et de calcium ; et le troisième, de soufre, d'oxygène et de fer.

Dans l'opinion de M. Berzélius le bi-sulfate potassique est un composé binaire du second ordre, formé d'acide sulfurique et d'oxyde potassique. A notre avis, ce composé est du troisième ordre, à deux éléments seulement (acide sulfurique et oxyde potassique), que nous ne confondons point avec le sulfate cuivrico-potassique, formé de trois éléments (oxydes cuivrique, potassique et acide sulfurique).

En étudiant l'action que produisent les corps les uns sur les autres, il faut s'assurer si un corps réagissant sur un composé est lui-même contenu dans ce composé, et voir quelle analogie il a, si c'est un corps simple, avec les corps simples qui constituent le composé, et si c'est un composé binaire du premier ordre, avec la base ou l'acide du sel en présence duquel il se trouve.

Lorsqu'un corps A se trouve en contact avec AB, B avec AB ; ou bien si un corps A^1 est en contact avec un composé A^2, B avec un composé A^2 ; ou bien enfin si un corps A^2 est mis en contact avec un composé A^3, B avec un composé B^3 ; les phénomènes les plus simples se manifestent lorsque AB, $A^1 B^1$, $A^2 B^2$ se trouvent déjà contenus dans le composé ; car alors il peut y avoir, 1° combinaison de A ou de B avec le composé (AB) ; 2° combinaison de A^1 ou de B^1 avec le composé ($A^1 B^1$) ; 3° combinaison de A^2 ou de B^2 avec le composé ($A^2 B^2$) ; et dans l'un ou l'autre de ces cas il se forme un composé supérieur à celui qui existait déjà, ou bien un composé inférieur à ce dernier.

Citons quelques exemples :

Les oxydes plombique, barytique, potassique, ferreux et manganeux, mis en contact avec l'oxygène dans des circonstances convenables, s'y combinent et constituent les suroxydes plombique, barytique et potassique, ainsi que les oxydes ferrique et manganique. Ces trois suroxydes et ces deux oxydes, mis dans de certaines conditions en présence des métaux qui leur ont donné naissance, passent à des degrés inférieurs d'oxydation.

L'acide sulfurique en contact avec les sulfates potassique et argentique s'y combine pour constituer les bi-sulfates potassique et argentique, tandis que de l'oxyde potassique ajouté au bi-sulfate de la même base et de l'oxyde argentique au bi-sulfate argentique, ont pour effet de ramener les bi-sulfates potassique et argentique à l'état de sulfates neutres.

Si au lieu d'examiner l'action qu'un corps exerce sur un composé lorsqu'il en fait déjà partie, on étudie l'action d'un corps étranger à ce composé, des phénomènes différents peuvent avoir lieu. Les plus simples de tous sont ceux de déplacement, qui s'effectuent en raison de l'inégale tendance des corps les uns pour les autres. Un oxyde RO, traité par le chlore, est décomposé; l'oxygène devient libre; le chlore se combine avec le métal pour constituer un chlorure ou un chloride.

La réaction est encore du même ordre lorsqu'un corps A est en contact avec un composé AB, et que l'action de A a simplement pour effet de chasser le corps A du composé (AB), ou lorsqu'un corps B étant en contact avec un composé AB déplace au contraire le composé B de (AB); et ainsi de suite pour les composés d'un ordre plus élevé.

Comme ces distinctions nous paraissent être très-importantes dans l'étude des phénomènes chimiques, nous allons citer quelques exemples en vue de les bien établir.

Lorsqu'à une dissolution aqueuse de sulfate cuivrique l'on ajoute de l'oxyde zincique, et que l'on fait chauffer le tout jusqu'à ébullition, on sait que ce dernier oxyde déplace l'oxyde cuivrique en totalité ou en partie, suivant les quantités respectives de sulfate cuivrique et d'oxyde zincique employées, et que dans tous les cas il en résulte un sel, lequel est l'image de celui qui existait dans la dissolution, comme aussi l'oxyde cuivrique déplacé représente l'oxyde zincique, qui s'est substitué à lui dans le composé salin. Voilà ce que nous envisageons comme phénomène de déplacement ou de substitution. Nous pourrons donc définir celle-ci : *L'action d'un corps appartenant à un certain ordre, qui déplace son analogue dans un composé d'un ordre plus élevé.*

Ainsi, à moins qu'il ne se produise des phénomènes d'altération, on peut toujours établir qu'un *corps simple* ne sera jamais déplacé que par un corps simple ou par un composé qui joue ce rôle, une base par une autre base plus puissante, un acide par un autre acide, et enfin un sel par un autre sel. Tout cela en vertu du pouvoir qu'ont les corps analogues de se déplacer les uns les autres dans une circonstance donnée.

Le sulfate cuivrique sec soumis à l'action du charbon à une température convenablement élevée, éprouve de la part de ce dernier une influence telle qu'*il en résulte de véritables phénomènes d'altération*, qu'on ne peut pas confondre avec les phénomènes de déplacement que nous venons de citer; car dans l'exemple qui nous occupe maintenant, le sulfate cuivrique cesse d'exister, et son analogue ne peut pas se reproduire.

Les proportions de ces deux corps, le degré de température auquel on soumet le mélange, une chaleur très-vive, une foule de causes enfin, peuvent apporter de notables changements dans la nature des produits

qui prennent naissance par l'action du carbone sur le sulfate cuivrique.

Lorsqu'on met en contact des composés binaires du second ordre, on peut encore observer des phénomènes de déplacement, mais dans ce cas ils sont doubles. Enfin, toutes les fois que des déplacements simples ou doubles n'auront pas lieu, on aura à analyser des phénomènes d'altération bien plus compliqués. Les corps A ou B, ajoutés à A^1 ou à B^1, se combineront à un ou à deux des éléments de A^1 ou de B^1 en produisant de nouveaux corps composés, lesquels pourront rester en liberté ou en combinaison, ou bien réagiront les uns sur les autres pour produire de nouveaux composés dérivés.

Lorsque les corps sont en contact et se mettent en équilibre, on doit être attentif, 1° à la température du milieu ambiant dans lequel les corps se trouvent placés; 2° aux combinaisons qui peuvent avoir lieu entre les éléments qui se trouvent en présence; 3° aux phénomènes de déplacement simples ou doubles qui s'effectuent; 4° aux phénomènes d'altération et aux produits immédiats ou consécutifs qui peuvent en dériver, parce que ces produits sont de nature à s'unir entre eux ou à la matière qui leur a donné naissance, ou enfin parce qu'ils réagissent encore les uns sur les autres, de manière à former de nouveaux produits.

CHAPITRE XI.

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LES COMPOSÉS OXYDÉS MÉTALLOÏDIQUES ET MÉTALLIQUES, ET ACTION DE CES COMPOSÉS ENTRE EUX.

212. L'oxygène, étant en contact avec les composés oxydés du premier ordre, n'a pour effet que de les faire passer en des composés oxydés d'un ordre plus élevé. Les composés sur lesquels il peut agir sont de deux sortes : les uns se combinent directement avec l'oxygène à la température ordinaire ou à l'aide d'une température élevée ; les autres ne s'y unissent qu'indirectement, quand par exemple l'oxygène leur est présenté à l'état naissant.

L'étude que nous avons déjà faite des composés oxydés, nous dispense d'entrer dans de nouveaux détails à ce sujet ; nous rappellerons seulement les noms des composés qui s'unissent directement, ainsi que ceux des composés qui s'unissent indirectement, en distinguant ces derniers par le signe *.

Composés oxydés métalloïdiques.	Composés métalliques.
Acide sulfureux *	
— sélénieux *.........	
— tellureux *.........	Oxydes $\dot{K}$, $\dot{Na}$, $\dot{Ba}$, $\dot{Sr}$*, $\dot{Ca}$*, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$, $\dot{Ur}$, $\dot{Zn}$, $\dot{Hg}$, $\dot{\bar{C}u}$, $\ddot{Cu}$*.
— phosphoreux........	
— phosphatique	
Oxyde nitrique	
— carbonique........	
— hydrique *........	

L'on voit donc que l'oxygène en présence des composés oxydés n'agit directement que sur les oxydes ni-

trique et carbonique des oxydes métalloïdiques et sur quelques oxydes métalliques. L'oxydation des autres composés n'ayant lieu que quand l'oxygène leur est présenté à l'état naissant, il n'en sera fait mention que quand nous étudierons les réactions sous l'influence desquelles ils prennent naissance.

Action de l'oxygène sur les composés oxydés binaires du second ordre à trois éléments.

213. L'action qu'exerce l'oxygène sur les composés peut se déduire de ce que nous avons dit de l'action de l'oxygène sur les principes constituants des sels, c'est-à-dire sur l'acide et sur la base, en tenant compte des causes qui augmentent ou diminuent le pouvoir qu'a l'oxygène de se combiner avec les métaux (§ 96). L'oxygène a rarement une action sur les sels dont l'acide et la base ne sont pas de nature à passer à un degré supérieur d'oxydation.

Il y a au contraire action de l'oxygène sur les sels, lorsque les acides ou les bases peuvent passer isolément à des degrés supérieurs d'oxydation. Il est cependant aussi des cas où l'acide ou bien la base, n'ayant isolément aucune action sur l'oxygène, subit l'action de ce dernier corps par l'influence physique de l'autre[1].

Les sels qui subissent des altérations de la part de l'oxygène en raison de l'oxydation de leurs acides sont :

Les sulfites, les sélénites, les tellurites, dont les sulfates sont stables à une haute température (§ 165), parce que l'action de l'oxygène s'exerce d'autant mieux sur eux que la température en est plus élevée;

Les phosphites chauffés en présence de l'oxygène pas-

[1] Voyez *Influence des bases et des acides sur l'oxydation des corps.*

sent à l'état de phosphates, à moins que pendant l'oxydation il ne se développe assez de chaleur pour décomposer la base du sel;

Les arsénites, dont les arséniates sont stables à une haute température;

Enfin, les vanadites, passant à l'état de vanadates.

Les combinaisons d'oxydes de chrôme avec la potasse, la soude, la baryte, etc., peuvent passer à l'état de chrômates. Cependant l'oxyde chrômique n'est pas apte par lui-même à se combiner avec l'oxygène; mais lorsqu'il est en présence d'une base, il s'oxyde et passe à un degré supérieur d'oxydation.

Les sels qui sont altérés par l'action que l'oxygène exerce sur leurs bases, sont les sels ferreux, manganeux, uraneux et stanneux.

A mesure que la base absorbe de l'oxygène, la quantité d'acide étant insuffisante pour saturer la nouvelle base, une certaine quantité en est déplacée et peut même se précipiter sous l'influence de l'eau.

Les sels formés par des acides et des bases oxydables peuvent tous se combiner avec l'oxygène et former de nouveaux sels. C'est ainsi que le sélénite ferreux passe, par l'action de l'oxygène, à l'état de séléniate ferrique.

Il est bien entendu que dans tout ce que nous venons de dire de l'action de l'oxygène sur les sels, il n'est question que des phénomènes qui ont lieu à des températures inférieures à celles où les sels peuvent éprouver des altérations de la part de la chaleur; car autrement il faudrait tenir compte des produits résultant de l'action de ce dernier agent sur les sels, et de l'action que l'oxygène exercerait sur ces produits.

214. *Oxygène et sels doubles.* L'action de l'oxygène sur les sels doubles est la même que celle qu'il exerce sur les sels simples.

Dans l'action de l'oxygène sur les oxy-sels en général, il ne faut pas perdre de vue l'influence qu'exerce l'état de saturation des sels. Ainsi, par exemple, les sels ferreux et manganeux, à réaction fortement acide, s'oxydent très-lentement, tandis que, si les mêmes sels sont saturés, ils s'oxydent beaucoup plus promptement. La présence d'un corps étranger qui établirait une saturation, celle d'un carbonate insoluble par exemple, pourrait aussi favoriser beaucoup l'oxydation.

Action des composés binaires du premier ordre, les uns sur les autres.

215. L'action que ces composés exercent les uns sur les autres a pour effet : 1° De former des combinaisons d'un ordre plus élevé et à trois éléments, sans autre phénomène apparent. Ces genres d'action sont tous prévus dans ce que nous avons dit (§ 109) des combinaisons qui résultent de l'union des composés oxydés entre eux. 2° De former des combinaisons d'un ordre plus élevé et à trois éléments, mais avec dégagement d'une certaine quantité d'oxygène, ou bien avec déplacement d'un oxyde supérieur à celui qui était employé. Ce genre d'action a toujours lieu lorsqu'on fait agir un composé oxydé faisant fonction d'acide ou étant de nature à jouer ce rôle, sur un suroxyde ou un acide dont le radical composé a un degré d'oxydation inférieur, et qui peut jouer le rôle de base. 3° De détruire mutuellement des composés que l'on met en présence, parce que l'un d'eux est le résultat d'une combinaison indirecte et de nature à céder de l'oxygène, et parce que l'autre composé s'unit directement avec l'oxygène.

Comme réaction appartenant au second cas prévu, nous citerons l'action des acides sulfurique, sélénique,

llurique, phosphorique, arsénique, nitrique, bori-ue, chrômique, tungstique et molybdique, et d'autres omposés oxydés jouant le rôle d'acide, sur les suroxydes thique, potassique, sodique, barytique, strontique, alcique, manganique, plombique, plombeux, cobal-ique et zincique, lesquels, étant soumis à une tempé-ature élevée, mais insuffisante pour les décomposer, roduisent tous un dégagement d'oxygène et un sel à base l'oxydes $\dot{L}$, $\dot{K}$, $\dot{Na}$, $\dot{Ba}$, $\dot{Sr}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mn}$, $\dot{Pb}$, $\dot{Co}$, $\dot{Zn}$.

A une basse température, et sous l'influence de l'eau, on observe d'autres réactions : le suroxyde barytique $\ddot{Ba}$, traité par un acide, se décompose en $\dot{Ba}$, qui s'unit avec l'acide; l'oxygène, devenant libre en présence de l'eau, s'unit avec elle pour produire le suroxyde hydrique (eau oxygénée).

Lorsqu'on a des suroxydes ayant pour formule R^2O^3, que nous avons dit être formés de $RO^2 + RO$, il peut se passer d'autres réactions. Le suroxyde en contact avec l'acide est décomposé en ses éléments. L'acide que l'on fait agir sur les suroxydes, s'empare de la base RO, et RO^2 devient libre.

Le suroxyde plombeux $= (Pb\,O + Pb\,O^2) = Pb^2O^3$, traité par l'acide nitrique, se transforme en nitrate plombique $\dot{Pb}\,\ddot{N}$ et $\dot{Pb}$, qui se dépose.

Les exemples qui rentrent dans le troisième cas s'observent également dans la classe des composés oxydés métalloïdiques et métalliques.

Les altérations peuvent avoir lieu, 1° entre des acides et des suroxydes; 2° entre des acides et des oxydes; 3° entre des acides seulement; 4° et entre des oxydes, des suroxydes métalloïdiques ou métalliques, ou enfin entre des oxydes métalloïdiques et des oxydes métalliques.

Les altérations de ces composés *auront lieu entre des acides et des suroxydes*, parce que l'acide passera à un degré supérieur d'oxydation en enlevant l'oxygène du suroxyde, et celui-ci, passant à un degré inférieur en jouant le rôle de base, se combine à l'acide qui s'est formé pour constituer un sel.

D'après cela, les acides sulfureux, sélénieux, tellureux, phosphoreux, arsénieux et chloreux, ainsi que les oxydes nitrique, phosphorique, carbonique et la vapeur nitreuse, doivent tous enlever aux suroxydes cités précédemment une quantité déterminée d'oxygène, pour passer à un degré supérieur d'oxydation. Les composés qui en résultent, faisant fonction d'acide, s'unissent à la base, formée par la réduction du suroxyde, et donnent naissance à des sels. C'est de cette manière que l'on obtient les sulfates, séléniates, tellurates, phosphates, arséniates, nitrates ou nitrites. L'acide sulfureux offre cependant une exception, car il ne passe pas toujours à l'état de sulfate : lorsqu'il est en contact avec le suroxyde manganique hydraté, il donne lieu à un nouvel acide, l'*acide hypo-sulfurique*.

Les expériences qu'ont faites sur ce corps MM. Gay-Lussac et Velter, font penser qu'il n'y a que le suroxyde manganique qui soit de nature à produire l'acide hypo-sulfurique. Il serait donc très-intéressant de multiplier ces réactions, pour s'assurer si le suroxyde manganique seul est capable d'oxyder l'acide sulfureux, ou si cette singulière particularité tient à une cause particulière.

L'altération peut avoir lieu entre un acide et un oxybase, et il y a dans ce cas réduction de l'oxybase, oxydation de l'acide et formation d'un nouveau genre de sel; dans l'autre cas il y a oxydation de la base et formation de nouveaux composés, lesquels restent en combinaison ou deviennent libres.

L'acide sulfureux en contact avec les oxydes ferrique, uranique, manganique et l'eau, passe à l'état d'acide sulfurique; ce dernier acide s'unit avec l'oxyde inférieur, pour produire du sulfate ferreux, manganeux et uraneux. Ce moyen est souvent employé pour opérer la réduction de l'oxyde ferrique.

Les acides nitrique, nitreux, chrômique, manganique, hyper-manganique, molybdique, en contact ec certains oxydes, tels que les oxydes ferreux, manneux et stanneux, cèdent de leur oxygène à ces oxys, et passent eux-mêmes à des degrés inférieurs oxydation. L'acide nitrique formé d'éléments gazeux sse, en cédant de l'oxygène, à l'état de vapeur nitreuse, oxyde nitrique ou d'oxyde nitreux. Les acides mannique et hyper-manganique, en cédant une portion leur oxygène aux mêmes oxydes, passent, suivant circonstances, ou à l'état de suroxyde manganique à celui d'oxyde manganeux. L'acide chrômique se ansforme en oxyde chrômique, et enfin les acides olybdiques et tungstique en contact avec l'oxyde anneux, passent tous deux, mais le premier plus falement, à l'état de composé bleu ou d'oxyde bleu de ngstène ou de molybdène. L'oxyde stanneux, en s'oxyant, se transforme en oxyde stannique, base très-faible, ui ne se combine pas avec l'acide mis en présence, ndis que les oxydes ferrique et manganique provenant de l'oxydation des oxydes ferreux et manganeux, combinent avec les acides et donnent naissance à des ls.

L'altération peut avoir lieu entre des acides, dont cerins passent à des degrés supérieurs d'oxydation, tandis ue d'autres sont de nature à céder une portion de l'oxyène qu'ils renferment.

L'acide sulfureux en contact avec les acides nitrique,

chlorique, iodique, brômique, chrômique, manganique et hyper-manganique, est immédiatement transformé en acide sulfurique, alors même que les autres acides passent à des degrés inférieurs d'oxydation ou à leur radical. Les acides brômique et iodique cèdent tout leur oxygène à l'acide sulfurique, et laissent un dépôt de brôme et d'iode. L'acide nitrique s'altère en des composés qui lui sont inférieurs, par exemple en vapeur nitreuse, laquelle peut rester en dissolution, ou bien en oxyde nitrique ou nitreux, qui se dégage au contraire à l'état de fluide élastique.

Quant aux acides dont les radicaux forment des bases, ils sont toujours ramenés à ce dernier état; c'est ainsi que les acides manganique et hyper-manganique se transforment en oxyde manganeux, lequel reste uni avec l'acide sulfurique, ce dernier acide ayant été formé aux dépens de l'oxygène de ces acides. L'acide chrômique passe à l'état d'oxyde chrômique, qui se combine également avec l'acide sulfurique, pour constituer du sulfate chrômique.

L'acide nitreux, en présence seulement des acides manganique et hyper-manganique, se comporte de la même manière que l'acide sulfureux. L'action des autres acides n'a point été assez étudiée pour en parler ici.

L'action pourra se faire entre des oxydes et des suroxydes métalliques; mais ces composés, étant insolubles, ne peuvent réagir qu'autant qu'on les soumet à l'action d'une température élevée. Il y a toujours altération quand un oxyde capable de passer à un degré supérieur d'oxydation se trouve dans des circonstances convenables en présence d'un suroxyde ou d'un oxyde capable de lui en céder. Les oxydes cuivreux et stanneux ne peuvent point exister en contact avec des suroxydes, sans passer à l'état d'oxydes cuivrique et stannique.

Les oxydes décomposables par le seul effet de la chaleur, sont aussi capables de faire passer des oxydes à un degré supérieur d'oxydation.

L'altération peut avoir lieu entre des oxydes métalloïdiques et les composés oxydés métalloïdiques ou métalliques, parce que quelques-uns de ces composés sont de nature à passer à un degré supérieur d'oxydation.

L'oxyde phosphorique en contact avec les acides formés indirectement passe toujours à l'état d'acide phosphorique, celui-ci prenant naissance directement. C'est ainsi que cet oxyde enlève de l'oxygène aux acides sulfurique, sélénique, tellurique, chlorique, hyper-chlorique et arsénique, et les fait passer à des degrés inférieurs d'oxydation, en passant lui-même à l'état d'acide phosphorique.

En contact avec des oxydes métalloïdiques, l'oxyde phosphorique peut enlever de l'oxygène aux oxydes nitreux et nitrique, puisque ceux-ci oxydent le phosphore et que le produit de la décomposition de l'oxyde phosphorique par la chaleur est précisément du phosphore et de l'acide phosphorique.

Le même oxyde en contact avec les oxydes métalliques sous l'influence d'une température élevée, est toujours décomposé. Il y a alors ou production simultanée d'un phosphure et d'un phosphate, d'un phosphate seulement, ou enfin d'un phosphate et d'une certaine quantité de phosphore[1].

L'oxyde nitrique s'unit directement avec l'oxygène à la température ordinaire; par conséquent il peut enlever une portion d'oxygène à de certains acides. Son action a été particulièrement étudiée sur l'acide nitrique, qu'il ramène à un moindre degré d'oxydation en

[1] Voyez *Action du phosphore sur les composés oxydés.*

le faisant passer à l'état de composé N^2O^3, qui reste en combinaison avec N^2O^5. Ce composé $N^2O^3 + N^2O^5 = N^2O^8$ ou $2N^2O^4$, est-il le même que celui que l'on obtient par l'action de $N^2O^2 + O^2$? C'est ce qui n'a point encore été décidé. Néanmoins, les expériences qui ont eu lieu sur ces composés font penser qu'ils ne doivent point être confondus entre eux.

La vapeur nitreuse N^2O^4 et l'acide sulfureux ne peuvent rester en présence d'une certaine quantité d'eau, sans se détruire mutuellement. Il se reproduit alors un composé cristallin, lequel se forme dans la préparation de l'acide sulfurique. En contact avec l'eau ou avec l'acide sulfurique marquant 40° à l'aréomètre, ce composé cristallin se décompose en dégageant des vapeurs nitreuses, et de l'acide sulfurique reste en dissolution dans l'eau ou dans de l'acide étendu. Dans les fabriques d'acide sulfurique, on ne détruit jamais ce composé que par de l'acide sulfurique convenablement étendu d'eau, parce que différemment, sa décomposition s'opère en $N^2O^4 + N^2O^2$, tandis qu'avec l'eau seule, elle a lieu en acide nitrique $N^2O^5 + N^2O^2 +$ par l'absorption d'un volume d'oxygène.

L'oxyde nitreux ne jouit pas de la même tendance à former des combinaisons : aussi est-il sans action sur les composés qui agissent sur N^2O^4 ou sur N^2O^2.

Ces trois genres de composés oxydés en contact avec les oxydes métalliques, subissent tous des décompositions.

Si l'on chauffe un oxyde anhydre appartenant à la première section, en y faisant passer de la vapeur nitreuse, il se produit un composé N^2O^4R, et en même temps un nitrate, d'après l'équation (§ 182) de la décomposition du nitrate potassique. Or, comme nous avons établi (§ 162) que les oxydes nitreux et nitrique passent

par l'action de la chaleur à l'état de vapeur nitreuse, en perdant une certaine quantité de nitrogène, l'action de ces deux composés oxydés doit produire consécutivement, des phénomènes comparables à ceux que l'on observe en faisant agir les oxydes sur la vapeur nitreuse elle-même.

L'oxyde carbonique peut se trouver en contact avec la plupart des composés oxydés métalloïdiques sans éprouver d'altération, parce que son état élastique et son peu de solubilité dans l'eau ne lui permettent pas d'avoir sur eux une action prononcée. Cependant, mélangé avec de l'oxyde nitreux en proportion convenable, il peut enlever à ce dernier l'oxygène qu'il renferme, passer à l'état d'acide carbonique et mettre le nitrogène en liberté. En contact avec les oxydes métalliques, l'oxyde carbonique est sans action sur eux à la température ordinaire; mais à une température élevée il agit sur un grand nombre d'entre eux, en enlevant ou la totalité de l'oxygène de l'oxyde et en laissant un métal pour résidu, ou bien en n'enlevant qu'une portion de l'oxygène de l'oxyde et en laissant alors un nouvel oxyde pour résidu. Dans ces deux cas il y a formation d'acide carbonique; mais lorsqu'il y a réduction complète de l'oxyde, le métal peut former un composé binaire avec l'oxyde carbonique, celui-ci étant un radical plus ou moins comparable au chlóre. Enfin, en décomposant tous les suroxydes, l'oxyde carbonique, en passant à l'état d'acide carbonique, produit des carbonates, si ces sels peuvent exister dans les conditions de température auxquelles la réaction a lieu.

Les oxydes de la troisième section, depuis le métal *f* jusqu'au métal *g*, sont tous réduits en métal et en acide carbonique, d'après l'équation $RO + CO = R + CO^2$ gaz acide carbonique. Les autres oxydes R^2O^3 ou RO^2 +

RO sont ramenés à l'état de RO. Les oxydes cérique et manganique, et probablement aussi l'oxyde uranique, sont ramenés à l'état d'oxydes RO. Les oxydes potassique et sodique, traités par l'oxyde carbonique sous l'influence d'une haute température, sont partiellement réduits, d'où il résulte une combinaison de l'oxyde carbonique avec le potassium et le sodium.

Tous les suroxydes sans exception sont réduits à l'état d'oxydes, et si leurs carbonates peuvent exister, ils restent en combinaison avec l'acide carbonique. Après cette première action, les phénomènes de réaction ont lieu de la même manière que s'il s'agissait de l'action de l'oxyde carbonique sur un oxyde.

Les oxydes qui n'éprouvent aucune altération de la part de l'oxyde carbonique, sont les oxydes barytique, strontique, calcique et tous les autres oxydes de la seconde section.

Comme action comparable à celle de l'oxyde carbonique sur un certain nombre d'oxydes, nous citerons celle qu'exerce l'acide sulfureux, radical de l'acide sulfurique sur ces mêmes oxydes.

En faisant arriver à une température élevée du gaz sulfureux sur tous les oxydes anhydres à bases puissantes, il y a absorption de gaz sulfureux, et incandescence de la matière au moment de la réaction. Il y a aussi formation d'un sulfate, et souvent combinaison de $\ddot{S}$ avec le métal, d'après la formule $2RO + 2\ddot{S} = RO + \dddot{S} + \ddot{S}R$. Il faut que le sulfate puisse exister dans ces mêmes conditions, ainsi que le composé $\ddot{S}R$; car, dans le cas contraire, il y a décomposition en des produits qu'il est très-difficile d'analyser.

Quand on chauffe au rouge sombre, dans un tube de verre, de l'oxyde cuivrique provenant de la décomposition du nitrate, qui offre peu de densité, et qu'on

y fait arriver un courant d'acide sulfureux, celui-ci est absorbé, et, au moment de la réaction, il se produit une incandescence comparable à celle qui a lieu lorsque l'hydrogène agit sur ce même oxyde. Voilà pourquoi les chimistes qui se sont livrés à l'analyse des matières organiques par l'oxyde cuivrique, ont vainement cherché le gaz sulfureux dans les produits de la combustion de la matière organique.

En traitant de l'action des composés oxydés les uns sur les autres, nous nous sommes toujours abstenu de parler des décompositions que peut éprouver l'eau oxygénée (bi-oxyde hydrique), parce que les réactions de ce composé ne rentrant pas toutes dans les phénomènes généraux que nous avons étudiés, il nous a paru plus convenable de les présenter isolément.

L'eau oxygénée en contact avec les oxydes métalliques est toujours décomposée; mais les phénomènes de cette décomposition ont lieu de trois manières bien différentes.

1° Elle se décompose en ses éléments, c'est-à-dire en eau et en oxygène, sans que l'oxyde employé subisse aucune espèce d'altération.

2° Elle se décompose encore en ses éléments comme précédemment; mais l'oxyde employé éprouve cette fois-ci une décomposition, car l'oxygène et le métal, l'oxygène et l'oxyde qui le constituent, deviennent libres tous deux.

3° L'eau oxygénée se décompose encore en ses éléments; mais l'oxygène qui provient de sa décomposition se combine avec l'oxyde qui la détermine, et il y a formation d'un nouvel oxyde.

D'après M. Thénard, les oxydes qui rentrent dans la première catégorie et qui décomposent l'eau oxygénée sans éprouver d'altération, sont les suroxydes man-

ganique, cobaltique, plombeux, cérique, et les oxydes maganique, zincique calciné, titanique, uranique, potassique, sodique, niccolique et ferrique, ainsi que le ferrate ferreux.

Les oxydes de la seconde catégorie, qui décomposent l'eau oxygénée, et qui subissent eux-mêmes une décomposition, sont les oxydes argentique, mercurique, aurique, iridique, palladique, platinique et osmique, ainsi que les suroxydes plombeux et plombique, si l'on fait usage pour ces deux derniers d'eau oxygénée concentrée.

Les oxydes de la troisième catégorie, qui décomposent l'eau oxygénée en s'emparant de l'oxygène, sont les oxydes barytique, strontique, calcique, cuivrique, zincique hydraté, niccolique hydraté, cobaltique, manganeux et manganique.

L'eau oxygénée n'éprouve généralement aucune décomposition de la part des oxacides, à moins que ceux-ci ne soient de nature à passer à un degré supérieur d'oxydation. L'acide arsénieux peut absorber l'oxygène et se transformer en acide arsénique. L'acide sulfureux peut aussi se transformer en acide sulfurique. Conséquemment l'un et l'autre de ces acides décomposent l'eau oxygénée.

De ces trois modes de décomposition de l'eau oxygénée, il n'en est qu'un dont nous puissions facilement nous rendre raison. Quant aux deux autres, d'après la manière dont nous envisageons les phénomènes chimiques en général, il ne nous est pas possible de les expliquer.

Quand un oxyde décompose l'eau en s'emparant de l'oxygène, nous ne voyons là qu'une action chimique ordinaire : c'est un corps qui a une plus grande tendance que l'eau elle-même à s'unir avec l'oxygène. Mais lorsqu'au contraire l'oxyde ne subit aucune décompo-

nous n'avons aucune raison plausible à donner
explication de ce phénomène, qui pourrait aussi
re attribué à l'électricité qu'à l'influence du corps
trouve en contact avec lui.
tre cas de décomposition de l'eau oxygénée ne
que que dans une de ses phases seulement. La
re action de l'oxyde sur l'eau oxygénée, due à
use inconnue, a pour effet d'opérer la décompo-
le ce liquide. Mais pendant cette décomposition,
ine telle élévation de température, qu'elle suffit
pérer la décomposition de l'oxyde employé. Ce
ouve que les choses se passent réellement ainsi,
ie les suroxydes plombeux et plombique décom-
, en ses éléments seulement, l'eau oxygénée très-
e, tandis qu'étant concentrée, il y a non-seulement
position totale de l'eau oxygénée, mais encore dé-
sition des suroxydes plombique et plombeux, et
e de ces derniers à l'état d'oxyde plombique.

*des composés oxydés binaires du premier et du
nd ordre sur les composés oxydés binaires à trois
ents, c'est-à-dire sur les sels.*

. Dans l'examen de ces réactions nous aurons à
ner, 1° l'action des oxydes et des acides, en tant
'agit purement et simplement de leurs combi-
s avec les sels; 2° l'action qu'exercent sur les sels
des ou les composés pouvant jouer ce rôle, en ne
dant point les phénomènes de déplacement de
'altération; 3° l'action qu'exercent sur les sels les
ou les composés oxydés qui jouent le rôle de
en distinguant aussi les phénomènes de déplace-
le ceux d'altération; 4° l'action des suroxydes sur
; 5° l'action des oxydes métalloïdiques.

Dans ces réactions nous aurons soin de préciser les conditions où elles s'opèrent, puisque tantôt elles ont lieu d'une certaine manière sous l'influence de l'eau, tantôt d'une manière toute opposée, étant à l'état anhydre et sous l'influence d'une température élevée, et nous ferons remarquer que la plus ou moins grande quantité d'eau pourra faire varier la réaction.

Ce que nous avons dit (§ 152) des combinaisons des sels entre eux ou avec leurs éléments, nous dispense d'entrer ici dans de nouveaux détails à ce sujet. Nous avons vu qu'il y a des sels à réaction acide, des sulfates, des phosphates et des arséniates qui peuvent s'unir avec les oxydes qu'ils renferment déjà ou avec d'autres oxydes analogues. Dans le premier cas, l'action se réduit à ramener le sel à saturation complète; dans le second, il y a production de deux nouveaux sels qui restent isolés ou qui entrent en combinaison. Nous citerons comme exemple les sulfates cuivrique et mercurique, qui peuvent l'un et l'autre se combiner avec une nouvelle quantité de base, et constituer des sels qui n'ont plus qu'une faible tendance à former des combinaisons. Le bi-phosphate magnésique saturé par de l'oxyde sodique constitue un phosphate double, et enfin le sulfate cuivrique saturé par de l'oxyde sodique se sépare en deux sels, le sulfate sodique et le sulfate cuivrique, qui, cristallisant l'un et l'autre dans des conditions différentes de température, se séparent. Nous avons vu de même qu'il existe des sels basiques susceptibles de se combiner avec une nouvelle proportion d'acide. Tout ce que nous avons dit de l'action des oxydes s'applique aussi à l'action des acides. Nous ferons remarquer cependant que, lorsqu'à un sel basique soluble on ajoute un acide qui complète la saturation, le nouveau sel devient moins soluble et peut se précipiter à l'instant même de sa

solution. Exemple, les carbonates potassique et sodique avec l'acide carbonique produisent des bi-carbonates peu solubles; le chrômate potassique avec 1 éq. acide chrómique, produit un bi-chrômate beaucoup moins soluble encore; l'oxalate et le tartrate potassique contact avec les acides tartrique ou oxalique, donnent naissance à un bi-tartrate potassique, à un bi ou à un quadro-oxalate potassique excessivement peu soluble; nitrate argentique en contact avec l'acide nitrique forme un bi-nitrate argentique moins soluble que le nitrate, et qui se précipite. En raison du peu de solubilité de ces bi-sels, un acide étant ajouté à un sel, peut déterminer immédiatement un dépôt cristallin, preuve certaine que la combinaison s'est opérée. D'autres fois précipité n'a pas lieu immédiatement, ou ne peut même être obtenu que par la concentration de la liqueur.

Lorsque le sel basique, au lieu d'être soluble, est insoluble, l'action que l'acide exerce sur lui a presque toujours pour résultat de le dissoudre. C'est ainsi que les carbonates, les phosphates, les arséniates, les borates et basiques se dissolvent tous dans leurs acides respectifs; que l'acide carbonique dissout les carbonates, l'acide phosphorique les phosphates, l'acide arsénique arséniates, et l'acide borique les borates.

L'action d'un acide étranger au sel peut produire l'un et l'autre de ces effets, si cet acide est de nature à pouvoir soustraire une certaine quantité de base.

L'action d'une base sur un sel acide a toujours pour effet de rendre insoluble ou peu soluble le sel acide qui était très-soluble, et de rendre au contraire beaucoup plus soluble le sel acide qui était insoluble ou peu soluble.

Si à des bi-phosphates, des bi-arséniates, des bi-borates, des bi-carbonates, acides solubles, on ajoute une

même base que celle qui se trouve déjà dans le sel, il se produit un sel soluble et un sel insoluble, suivant la nature de la base. Si, au contraire, l'on ajoute aux bi-carbonates potassique, sodique peu solubles, de l'oxyde potassique ou sodique, il y a production de carbonate neutre très-soluble. Le bi-nitrate argentique en contact avec l'oxyde argentique passe à l'état de sel neutre très-soluble. Dans ces réactions des bases, comme dans celles des acides, une base étrangère au sel peut, étant employée dans des proportions convenables, produire des effets comparables à ceux que l'on observe en faisant agir sur un sel la même base que celle qui sert à le constituer.

Action des oxacides sur les oxy-sels, en tant qu'il s'agit de constater des phénomènes de déplacement, sans altération des acides, ni des bases par l'acide ajouté.

217. En ajoutant un acide à un sel soluble, il peut se produire des phénomènes apparents, qui prouvent qu'il y a eu réaction entre l'acide et le sel. Ces phénomènes peuvent être dus à une simple combinaison, comme nous venons de l'établir dans le paragraphe précédent, ou provenir d'autres causes, que nous allons examiner dans ce paragraphe-ci. Enfin, au moment où le contact a lieu entre l'acide et le sel, il peut ne rien se passer d'apparent; et dans ce cas l'on se demande quel est l'arrangement qu'il faut admettre. Berthollet, à qui l'on doit un précieux ouvrage de statique chimique, pensait que l'acide ajouté au sel enlève à ce dernier une partie de sa base, que celle-ci se partage entre les deux acides, proportionnellement à leur force respective, et qu'il se produit ainsi deux nouveaux sels, à mesure qu'une certaine quantité des deux acides devient libre dans la li-

queur. En prenant, suivant cette opinion, deux équivalents de nitrate potassique, $2\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, et en y ajoutant 2 éq. d'acide sulfurique $2\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$, l'arrangement des corps dans la liqueur pourrait être représenté par $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}(\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{K}) + (\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S})\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$. M. Gay-Lussac a repris plus tard les travaux de M. Berthollet, et a conclu en faveur de l'opinion de son ancien maître. Cette manière de voir n'a point été généralement adoptée, et M. Thénard, entre autres, l'a rejetée, en objectant à M. Gay-Lussac les propres expériences de ce célèbre chimiste, sur l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur le borax. M. Thénard a dit : « Puisque l'acide sulfurique peut être ajouté à une dissolution de borate sodique sans réagir sur le papier de tournesol, il faut en conclure qu'il y a combinaison de la totalité de l'acide sulfurique ajouté avec la soude du borax, et que l'acide borique est entièrement mis en liberté dès l'instant où l'on ajoute de l'acide sulfurique. »

L'on pourrait peut-être répondre à cette dernière objection, que, si en colorant du nitrate ou du chlorate potassique, sels qui sont saturés, par la teinture du tournesol, cette couleur vire immédiatement au rouge par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique; cela n'a lieu que parce que l'un et l'autre de ces acides rougissent la teinture de tournesol; et l'on pourrait dire encore que, si les choses ne se passent plus ainsi lorsque l'on verse de l'acide sulfurique sur du borate sodique ou sur du carbonate de cette même base, c'est d'abord parce que ces sels ont une réaction alcaline, et ensuite parce que les acides borique et carbonique n'exercent isolément qu'une très-faible action sur la teinture de tournesol, qu'ils font virer à la teinte pelure d'oignon.

La manière dont nous envisageons l'action des acides sur les sels, quoique différente de celle de ces habiles

chimistes, a cependant au fond quelque ressemblance avec l'opinion de M. Thénard; après avoir formulé la nôtre, nous indiquerons les expériences sur lesquelles elle repose.

1° Un acide, étant ajouté à un sel, peut n'exercer aucune action sur la base de ce sel. Si cependant il en produisait une apparente, elle consisterait simplement à enlever à ce sel l'eau qui le tenait en dissolution.

2° Un acide ajouté à un sel en déplace l'acide, et deux cas peuvent avoir lieu : *a*. Il lui enlèvera la moitié de la base et la transformera en un bi-sel, si celui-ci peut exister; ce bi-sel sera à son tour décomposé, et à partir de ce moment l'acide deviendra libre. *b*. L'acide ajouté au sel enlèvera la moitié de la base, pour le transformer en un bi-sel; mais à partir de ce point, à moins de changements survenus dans les conditions physiques de l'expérience, l'acide ajouté n'aura plus d'action sur le bi-sel, à la formation duquel il avait contribué. L'action de cet acide ne pourra plus s'exercer que sur le sel qu'il a formé, en s'emparant de la moitié de la base, et cela seulement dans le cas où ce nouveau sel sera capable de former avec l'acide qui le constitue une nouvelle combinaison.

Appuyons ces propositions de quelques exemples.

L'acide acétique, ajouté aux sulfates ferrique, cuivrique, cobaltique et niccolique, est sans action sur les bases de ces dissolutions, et la preuve, c'est qu'en versant dans ces dissolutions de l'acide acétique très-concentré (cristallisable à + 12°), les sulfates précités sont entièrement précipités, sans qu'il reste en dissolution aucune trace de sel. En essayant de cette manière l'action de plusieurs acides anhydres ou hydratés, mais de nature à former d'autres combinaisons avec l'eau, l'on peut se convaincre que la base du sel, quelle que

soit la nature de l'acide ajouté au sel, ne se partage point, comme le pensait Berthollet, entre les deux acides qui se trouvent en présence.

Lorsqu'à une dissolution de bi-phosphate calcique l'on ajoute de l'acide nitrique, on devrait, d'après l'opinion de M. Berthollet, se représenter cette dissolution comme de l'acide nitrique et du nitrate calcique, comme de l'acide phosphorique et du phosphate calcique. Cependant il est facile de se convaincre que l'acide nitrique n'a point enlevé de chaux à l'acide phosphorique, puisqu'en versant dans cette dissolution de l'acide acétique cristallisable, il se précipite du bi-phosphate calcique, sans qu'il reste en dissolution ni chaux, ni acide phosphorique. On pourrait objecter à cela que la réaction est due à l'insolubilité du bi-phosphate dans l'acide acétique. Mais si cette explication satisfaisait, il faudrait, à plus forte raison, admettre l'insolubilité du phosphate calcique dans le même acide. Or, en traitant le phosphate calcique par de l'acide nitrique, il cède à ce dernier une portion de sa base pour former du nitrate, et passe à l'état de bi-phosphate calcique. Pour le prouver, il suffit de verser de l'acide acétique dans la dissolution de phosphate calcique opérée dans l'acide nitrique; car il se précipite du bi-phosphate calcique, et il reste du nitrate calcique en dissolution.

Ces deux expériences prouvent donc, il nous semble, d'une part, que l'acide nitrique, ajouté au bi-phosphate, est sans action sur la base, et, de l'autre, que l'acide nitrique enlève la moitié de la chaux au phosphate neutre, pour le transformer en bi-phosphate, et que c'est là le terme de son action sur le phosphate.

En prenant une dissolution d'acétate sodique, convenablement concentrée, dans laquelle on ajoute la quantité nécessaire d'acide sulfurique pour former avec

l'oxyde sodique un sulfate neutre, il y a production de sulfate sodique, comme si la soude était libre. Ce sel cristallise au sein même de l'acide acétique, qui a été mis en liberté. Si l'on ajoute à l'acétate sodique une quantité d'acide sulfurique, moindre que celle qui est nécessaire pour le décomposer, on aura encore de l'acide acétique ou bien un bi-acétate; mais dans tous les cas il y aura formation de sulfate en quantité correspondante à celle de l'acide sulfurique employé. On pourrait avancer que le déplacement de l'acide acétique n'a lieu que par la tendance du sulfate sodique à passer à l'état solide par la cristallisation. Mais cette objection n'a que peu de valeur si l'on se rappelle l'action qu'exerce l'acide acétique sur les sulfates cuivrique, ferreux, cobaltique, sels que nous venons de voir être déplacés par lui.

Examinons maintenant les phénomènes qui se passent dans les expériences sur lesquelles M. Thénard s'est appuyé pour critiquer la théorie de Berthollet.

Si à une dissolution convenablement étendue de carbonate potassique colorée par la teinture du tournesol, l'on ajoute, par petites portions, de l'acide sulfurique, il ne se produit d'abord ni dégagement d'acide carbonique, ni changement dans la couleur du liquide. Mais à partir du moment où la quantité d'acide sulfurique ajoutée est égale à la moitié de celle qui est nécessaire pour saturer l'oxyde potassique, chaque goutte d'acide sulfurique dégage de l'acide carbonique, et la dissolution prend une teinte pelure d'oignon, qu'il faut attribuer à l'action qu'exerce sur elle l'acide carbonique lorsqu'il est libre.

D'après cette expérience, on voit que l'acide carbonique provenant de la décomposition du carbonate est déplacé, mais qu'il rentre en combinaison avec le car-

bonate neutre pour constituer un bi-carbonate, qui à son tour peut éprouver une décomposition complète. Ce n'est qu'à dater du moment où le bi-carbonate se détruit que l'acide carbonique devient libre.

Les mêmes réactions s'observent encore dans l'action de l'acide sulfurique sur une dissolution de borate sodique, parce que ce sel, aussi bien que les carbonates, peut s'unir comme base avec l'acide borique. Le bi-borate formé, éprouvant une décomposition de la part de l'acide sulfurique, cède à ce dernier tout l'oxyde qu'il renferme.

Si les bi-carbonates potassique et sodique, ainsi que le bi-borate sodique, n'étaient pas décomposables par l'acide sulfurique, l'action de celui-ci serait donc bornée à enlever la moitié des bases contenues dans les carbonates ou les borates neutres, et l'addition d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique ne pourrait plus exercer d'autre effet que de former avec le sulfate potassique ou sodique un bi-sulfate.

Si, en arrivant à l'état de composés binaires du second ordre, la matière avait atteint le terme de son pouvoir à former de nouvelles combinaisons, on concevrait que les choses pussent se passer comme l'avait imaginé M. Berthollet; mais il n'en est point ainsi : les sels qui sont en dissolution dans l'eau ne s'y trouvent dans cet état qu'en vertu du pouvoir qu'ils ont de jouer, par rapport à ce liquide, les uns le rôle d'acide et les autres celui de base.

Un équivalent d'acide, se trouvant en présence d'un sel, déplacera 1 éq. de l'acide contenu dans ce sel. Quel est le rôle que joue cet acide déplacé envers les corps en présence desquels il se trouve? Quel est également celui que joue l'acide déplaçant envers les corps qui ont pris naissance par l'effet de sa première action?

Cette question se trouve résolue par la manière dont nous envisageons les combinaisons successives entre les corps, et elle est la même pour tous les phénomènes de simples déplacements observés, soit entre les corps simples, soit entre les corps composés.

Déplacements.

218. Un acide agissant sur un sel, déplace son analogue; enfin, comme nous l'avons dit, il y a substitution. Cette substitution se fait à la température ordinaire, ou sous l'influence d'une température plus ou moins élevée.

219. *Déplacements opérés à la température ordinaire.* Le déplacement de l'acide existant dans un sel par l'action d'un autre acide peut avoir plusieurs causes. 1° L'acide existant dans le sel est-il gazeux à la température ordinaire et déplacé par l'action d'un autre acide, il devra nécessairement se dégager. 2° L'acide existant dans le sel est-il insoluble dans l'eau, mis en liberté par l'action déplaçante d'un autre acide, il se précipitera. 3° L'acide ajouté forme-t-il avec la base du sel un sel insoluble qui se précipite, l'acide mis en liberté pourra rester en dissolution s'il est soluble dans l'eau, se dégager s'il existe naturellement à l'état de fluide élastique, ou enfin se précipiter s'il est insoluble.

220. *Déplacements qui ont lieu à une température plus ou moins élevée.* Lorsqu'à un sel on ajoute un acide, et qu'il ne se passe rien d'apparent à la température ordinaire, le déplacement de l'acide renfermé dans le sel peut toujours avoir lieu à une température élevée, pourvu toutefois que l'acide ajouté ait un point d'ébullition supérieur à celui de l'acide existant dans ce sel, et qu'au moment où le déplacement a lieu, la chaleur ambiante

ne soit pas assez intense pour opérer la décomposition de l'acide à mesure qu'il devient libre. Les circonstances de l'opération, la présence ou l'absence de l'eau, la chaleur enfin, peuvent modifier les réactions au point qu'elles se font souvent en sens inverse. Sous l'influence de la chaleur les acides phosphorique et borique déplacent presque tous les acides, et même l'acide sulfurique; tandis qu'en présence de l'eau, l'acide phosphorique, ainsi que l'acide borique, peuvent être mis en liberté par l'acide sulfurique. Enfin, il est d'autres modifications dans les déplacements des corps qui tiennent essentiellement à la chaleur. Chauffe-t-on du carbonate barytique en y faisant arriver de la vapeur d'eau, il y a décomposition du sel, formation d'hydrate barytique et dégagement d'acide carbonique.

Si l'on voulait conclure de cette expérience que l'eau a une plus grande affinité pour la baryte que l'acide carbonique, on serait tout à fait dans l'erreur, puisque ce même hydrate barytique, chauffé dans les mêmes circonstances, perd son eau lorsqu'on fait arriver sur lui un courant d'acide carbonique, qui détermine un dégagement de vapeur d'eau.

Pour appliquer des exemples aux différents cas de déplacements que nous avons énoncés, il faut, 1° se reporter à l'action que les acides exercent les uns sur les autres; 2° se rappeler quels sont ceux de ces acides qui peuvent se trouver en présence sans s'altérer; 3° se rappeler l'action de la chaleur sur les corps; 4° distinguer les acides qui sont naturellement gazeux de ceux qui ne le sont pas du tout, ou de ceux enfin qui ne le sont qu'à une certaine température, et parmi ces derniers ne point confondre ceux qui se décomposent par le seul effet de la chaleur, de ceux qui n'éprouvent point d'altération par cet agent; 5° ne pas perdre

de vue que certains acides ne peuvent exister qu'à l'état anhydre, et que d'autres existent dans les deux états, mais jouissant d'une stabilité bien différente.

Dans l'action déplaçante d'un acide sur un sel, il faut, pour mieux prévoir les phénomènes, se rappeler sans cesse le rôle que jouent les sels et les acides que l'on met en contact avec les nouveaux sels qui peuvent se former par la réaction réciproque qu'ils exercent les uns sur les autres.

D'après des considérations de ce genre, nous ne serions point tenté d'essayer le déplacement de l'acide iodique par l'acide sulfureux, ni celui des autres acides dont il a été fait mention en traitant des altérations réciproques[1]. Mais, en ayant égard aux propriétés de l'acide carbonique, qui est gazeux à la température ordinaire, qui ne passe point à un degré supérieur d'oxydation, et qui ne se réduit que dans des circonstances difficiles, nous conclurions à son déplacement de toutes les combinaisons dont il fait partie, par un acide quelconque ou par un oxyde capable de jouer ce rôle. L'acide sulfureux, gazeux à la température ordinaire, et liquide à + 18, devrait aussi être déplacé par les acides sulfurique, phosphorique et borique, qui ne sont pas de nature à lui céder de l'oxygène.

Les acides silicique, borique, tungstique, antimonique, antimoneux étant insolubles ou peu solubles dans l'eau, et ne jouant pas d'ailleurs le rôle de base, seront déplacés par tous les acides, excepté l'acide carbonique, lorsque les silicates, borates, tungstates, antimoniates, antimonites se trouvent en dissolution.

Tous les acides en combinaison avec les oxydes plombique et barytique, et quelquefois avec l'acide calcique,

[1] Voyez *Altération des acides les uns par les autres.*

nt déplacés par l'acide sulfurique ou l'acide séléni-
, parce que de tous les sels ce sont ceux dont le pou-
acide et basique est le moins prononcé.

n parlant de l'action de l'eau sur les sels, nous avons
u'un grand nombre de ces derniers sont insolubles;
nple : les borates, les phosphates, les carbonates,
, et qu'ils jouent facilement le rôle de base par rap-
à leurs acides respectifs.

es acides borique et phosphorique ne peuvent
it être employés à l'isolement d'un acide sous l'in-
nce de l'eau, car si nous prenons par exemple de
de phosphorique et du nitrate plombique, il n'y
ni déplacement de l'acide nitrique, ni formation
hosphate plombique. A la vérité, 1 éq. d'acide se
bine avec 1 éq. d'oxyde plombique, pour former
phosphate plombique; mais au moment même où
leux corps composés sont en présence, ce n'est plus
ion déplaçante de l'acide phosphorique qu'il faut
lier, mais celle de l'acide nitrique, laquelle action
ve la moitié de la base du phosphate. Il reste alors
nitrate et de l'acide nitrique, un bi-phosphate et de
de phosphorique. Si l'on avait un sel plombique
ble comme le nitrate, mais dont l'acide ne fût point
nature à enlever à l'acide phosphorique la moitié de
ase, les choses se passeraient autrement : l'acide de
el plombique serait mis en liberté de la même ma-
e que l'acide nitrique est déplacé du nitrate plom-
ue, l'acide chlorique du chlorate plombique par
de sulfurique. Nous avons fait remarquer que l'acide
ique n'a aucune action déplaçante sur de certains
; par conséquent si à de l'acétate plombique, qui
oluble comme le nitrate, l'on ajoute de l'acide phos-
rique, il y a production de phosphate plombique, et
de acétique est mis en liberté. C'est par une raison

de ce genre que l'acide tartrique précipite l'oxyde plombique d'une dissolution d'acétate plombique, tandis que le même acide ne trouble aucunement une dissolution de nitrate[1]. Ainsi l'isolement de l'acide d'un sel, qui est sous l'influence de l'eau, a toujours lieu par un autre acide, si ce dernier forme avec la base du sel un nouveau sel ne jouant point le rôle de base par rapport à l'acide qui lui a donné naissance, et n'éprouvant aucune action déplaçante de la part de l'acide déplacé.

L'acide sulfurique peut déplacer tous les acides qui se trouvent en combinaison avec l'oxyde barytique, pourvu que l'on opère en présence d'une certaine quantité d'eau; mais si l'on faisait agir l'acide sulfurique concentré sur le sel barytique, le sulfate barytique formé jouerait le rôle de base par rapport à l'acide sulfurique, et le tout deviendrait soluble sans que l'isolement de l'acide eût lieu. Dans ce cas l'addition d'une certaine quantité d'eau, base plus puissante que le sulfate barytique, vient enlever l'acide sulfurique et déplace le sulfate barytique, base plus faible.

Indépendamment des acides, il est d'autres composés oxydés qui peuvent jouer ce rôle, et qui produisent les mêmes réactions, sauf les circonstances de l'opération. La distinction qu'on établit en chimie dans les compo-

[1] J'ai cité à dessein ce dernier exemple, afin de relever une erreur qui s'est reproduite dans plusieurs éditions de l'ouvrage de M. Berzélius. Ce célèbre chimiste, en parlant de l'action des acides sur les sels (t. IV, p. 587, édit. 1831) s'exprime ainsi : « C'est aussi de cette manière qu'un acide peut en chasser un autre plus puissant ; que, par exemple, l'acide tartrique ou l'acide citrique s'emparent de l'oxyde plombique dans une dissolution de sulfate plombique, en formant un précipité de tartrate ou de citrate plombique. » Or ces deux exemples sont faux, car les acides citrique et tartrique ne troublent nullement une dissolution de nitrate plombique; c'est précisément en raison de la non-précipitation de ce sel par les acides cités plus haut, qu'on en fait usage, comme *absorbant* jaune de chrôme sur quelques fonds, dans les manufactures de toiles peintes.

sés binaires, qu'on divise en acides et en bases, disparaîtra probablement tôt ou tard. On admettra seulement que les corps ont une inégale tendance les uns vers les autres, et qu'ainsi il en est un certain nombre qui sont plus aptes à jouer le rôle d'acides, et d'autres qui ont plus de tendance à jouer celui de bases.

Entre ces deux extrêmes, on doit reconnaître à tous les corps en général le pouvoir de jouer, suivant les circonstances, tantôt le rôle de base et tantôt celui d'acide.

Le tableau *F* fait voir qu'il y a des composés oxydés qui peuvent remplir également le rôle de base et celui d'acide. Ces composés-là, en contact avec des sels dont les acides sont susceptibles d'être volatilisés, en opèrent toujours la décomposition par le déplacement des acides de ces sels.

L'acide nitrique en combinaison avec la potasse dans le nitrate potassique est déplacé au moyen de l'acide sulfurique, et peut l'être aussi par l'alumine, parce que l'alumine, faisant fonction d'acide, déplace l'acide nitrique de la même manière que l'acide sulfurique, avec cette différence seulement, que la température nécessaire pour opérer le déplacement de l'acide nitrique doit être plus élevée lorsque l'on fait usage d'oxyde aluminique. Dans cette circonstance il y a toujours une certaine quantité d'acide nitrique décomposé en raison de la température élevée.

Action d'un oxacide sur un oxy-sel, accompagnée de phénomènes d'altération.

221. Les phénomènes d'altération qui *s'observent* par l'action d'un acide sur un sel, peuvent avoir plusieurs causes, qu'il ne faut point perdre de vue. L'acide ajouté altère ou l'acide ou la base *renfermés* dans le

sel, ou bien tous les deux en même temps. L'altération peut encore être déterminée si l'on fait agir un acide anhydre, sur un sel anhydre dont l'acide ne puisse exister qu'avec une certaine quantité d'eau, ou bien dont l'acide déplacé ne puisse exister dans les conditions de température où il a été mis en liberté.

222. *Altération de l'acide constituant un sel, par l'action de l'acide qu'on y ajoute.* Cette altération mutuelle de deux acides est déterminée par la tendance de l'acide ajouté à passer à un degré supérieur ou à un degré inférieur d'oxydation. Dans le premier cas il enlève de l'oxygène à l'acide renfermé dans le sel, et dans le second il cède au contraire à cet acide l'oxygène qui lui est nécessaire. Nous avons vu (§ 215) quels sont les acides qui s'altèrent réciproquement. Eh bien! ce sont encore les mêmes acides qui, à l'état salin, réagissent les uns sur les autres. La première action qui a lieu est une action de déplacement : ainsi, en ajoutant à du chromate potassique de l'acide sulfureux, 1 éq. de ce dernier acide déplace 1 éq. d'acide chrômique, lequel, se combinant avec 1 éq. de chrômate non décomposé, forme du bichrômate. A partir de ce point, l'acide sulfureux réagit sur l'acide chrômique, en le transformant en oxyde chrômique et en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique; après quoi ces deux nouveaux composés se combinent pour constituer du sulfate chrômique. Enfin, par des actions consécutives, l'acide sulfureux finit par transformer tout le chrômate potassique en sulfate chrômique et en sulfate potassique.

L'acide sulfureux en contact avec le manganate potassique ou l'hyper-manganate de la même base ou de toute autre base qui lui soit analogue, se comporte de la même manière, c'est-à-dire qu'il y a d'abord déplacement de 1 éq. de ces acides par 1 éq. d'acide sulfureux,

et qu'à partir de là il y a destruction de l'acide sulfureux et de l'acide manganique et hyper-manganique, et enfin passage de ces derniers à l'état d'oxyde manganique ou manganeux, suivant la quantité d'acide sulfureux ajoutée. Ces acides du manganèse passant à des degrés inférieurs d'oxydation cèdent de l'oxygène à l'acide sulfureux et le transforment en acide sulfurique. Mais ce dernier acide, ne pouvant exister en présence des bases sans s'y combiner, forme avec l'un et avec l'autre des oxydes un sulfate manganeux ou manganique.

On voit par ces deux exemples que l'oxydation de l'acide déplaçant a lieu par la réduction de l'acide déplacé contenu dans le sel. L'altération peut aussi se produire d'une manière inverse; ainsi, par exemple, un sulfite, un sélénite, un arsénite, etc., placés dans des circonstances convenables, passent à l'état de sulfate, de séléniate et d'arséniate, par l'action de l'acide nitrique, chlorique, chloreux et chrômique, et par celle enfin de tous les oxacides qui ont pris naissance indirectement et qui peuvent par conséquent céder de l'oxygène à l'acide déplacé, lorsque ce dernier est susceptible de passer à un degré supérieur d'oxydation. Si on ajoute un acide à un sel, dont la base et l'acide sont de nature à pouvoir être altérés, la destruction de ce sel a lieu. Ainsi, en ajoutant à du chrômate ferrique de l'acide sulfureux, il y a réduction de l'acide chrômique, formation d'oxyde chrômique, réduction de l'oxyde ferrique et passage de ce dernier oxyde à l'état d'oxyde ferreux.

Si de même on ajoute à du manganate uranique de l'acide sulfureux, il s'opère une réduction de l'acide manganique et de l'oxyde uranique, et il y a oxydation de l'acide sulfureux et transformation de cet acide en

acide sulfurique, lequel se combine à son tour avec les nouvelles bases, en présence desquelles il se trouve pour former des sulfates.

De l'acide sulfureux en contact avec un iodate ou un brômate passe immédiatement à l'état d'acide sulfurique, et le brôme et l'iode deviennent libres, mais néanmoins disparaissent si l'acide sulfureux se trouve en excès.

Si, au lieu d'être réducteur, l'acide ajouté est oxydant, et si le sel, au lieu d'être formé d'éléments oxydants, est au contraire formé d'éléments réducteurs, il s'opère une réaction opposée à la précédente. La base et l'acide du sel passent à des degrés supérieurs d'oxydation. Les arséniates ferreux, cuivreux et mercureux, soumis à l'action de l'acide nitrique, passent à l'état d'arséniates ferrique, cuivrique et mercurique.

Enfin, on ne peut point essayer le déplacement de l'acide chlorique par l'acide sulfurique, ce premier acide se décomposant en présence de l'acide sulfurique concentré.

De l'action des oxydes sur les oxy-sels.

223. L'action que les oxydes exercent sur les sels peut être de déplacement ou d'altération.

Dans les phénomènes de déplacement nous aurons à envisager l'action d'une base sur un sel, en tenant compte de la nature même de l'acide qui constitue ce sel.

Toutes les bases n'ont pas pour le même acide une égale tendance; d'où il résulte que les unes sont déplacées par les autres, et que de nouveaux sels peuvent se former en même temps que la base est mise en liberté.

En faisant agir un oxyde sur une série de dissolutions salines, on établit ainsi par des déplacements successifs l'ordre des oxydes, les uns par rapport aux autres.

Si cet ordre, une fois établi pour un acide, restait le même pour tous les acides en général, la question serait simplifiée; mais il n'en est point ainsi, car des oxydes qui occupent le premier rang, par rapport à un certain acide, figurent dans un rang moins élevé par rapport à d'autres acides. C'est ainsi que l'oxyde barytique occupe le premier rang par rapport aux acides sélénique et sulfurique, et que les oxydes potassique, sodique et lithique lui disputent ce privilége en présence de certains autres acides, de l'acide nitrique par exemple. On peut au reste s'en faire une idée par les exemples ci-après.

Ordre de tendance des bases.

Pour l'acide sulfurique et sélénique.	Oxyde barytique. — strontique. — potassique. — sodique. — calcique.
Pour les acides nitrique, nitreux, phosphorique, phosphoreux, chlorique, hyper-chlorique.	Oxyde potassique. — sodique. — nitrique. — barytique. — strontique. — calcique.

M. Gay-Lussac établit en principe que la tendance de deux bases pour le même acide est déterminée par le pouvoir que les bases possèdent de saturer inégalement les acides. Nous avons eu occasion de faire remarquer (§ 151) que les acides n'ont pas tous la propriété de former des sels saturés; qu'un certain nombre produisent des sels potassique et sodique saturés, et qu'alors la plupart de leurs autres sels sont solubles. Nous

avons fait observer aussi que d'autres acides, en se combinant avec les deux bases précitées, ne produisent que des sels potassique et sodique alcalins, et que dans ce cas tous les autres sels formés par ces acides sont insolubles.

L'ordre de tendance des bases pour les acides est donc modifié par l'acide qui jouit de la propriété de former des sels plus ou moins solubles ou insolubles. Par conséquent la solubilité des sels exerce une grande influence sur la réaction que les bases peuvent exercer sur eux.

Nous avons cherché à déterminer l'ordre de tendance des oxydes, pour les acides nitrique et chloride hydrique, parce qu'il nous a semblé que le rang que leur assignait M. Dumas, dans son *Traité de chimie*, t. II, p. 95, n'était pas conforme à l'expérience. Ce chimiste établit, comme non douteux, le classement des oxydes suivants :

Oxydes	magnésique . . .	$\dot{M}g$
—	ytthrique	$\dot{Y}$
—	ferreux	$\dot{F}e$
—	manganeux . . .	$\dot{M}n$
—	plombique	$\dot{P}b$
—	argentique	$\dot{A}g$

Tandis que l'expérience sur laquelle nous nous appuyons nous fait placer l'oxyde argentique à la suite de l'oxyde magnésique, au lieu de le séparer de ce dernier par quatre oxydes, comme l'a fait M. Dumas; ce même chimiste assigne encore un rang arbitraire à l'oxyde uraneux par rapport à l'oxyde cuivrique, à l'oxyde uranique par rapport à l'oxyde ferrique, enfin à l'oxyde stanneux par rapport aux oxydes qui le précèdent dans

sa classification des oxydes, en s'arrêtant à l'oxyde cuivrique.

Il paraîtrait que, pour établir cette classification des oxydes, cet habile chimiste ne s'est point appuyé de ses propres expériences, mais qu'il s'est servi principalement de l'ordre électrique des corps simples établi par M. Berzélius, en ayant eu égard toutefois aux changements qui peuvent survenir dans l'ordre de tendance des oxydes d'un même métal par les différentes quantités d'oxygène qui s'y trouvent combinées. Il en est résulté que M. Dumas est tombé dans la même erreur que M. Berzélius[1], qui dit, en donnant une règle de classification pour les oxydes : « L'ordre électrique des corps « simples s'accorde en général avec celui des oxydes; de « telle manière que les degrés d'oxydation des divers « radicaux qui sont doués des affinités les plus fortes, « sont entre eux comme les radicaux eux-mêmes. »

Si l'on suivait la règle qu'indique M. Berzélius, l'oxyde argentique, comme base salifiable, devrait être séparé de l'oxyde magnésique par les oxydes de quinze métaux, ainsi que l'on peut s'en assurer page 570 du volume déja cité. Or, l'expérience nous prouve, même dans les cas où il n'y a aucun phénomène dépendant de l'insolubilité, que l'oxyde argentique vient se classer, comme nous l'avons dit plus haut, à côté de l'oxyde magnésique.

L'oxyde cuivrique[2], par la manière dont il sature les acides, se trouvant placé comme intermédiaire entre les bases salifiables qui neutralisent le mieux les acides et celles qui les saturent le moins bien, nous avons cru devoir faire agir cette base sur des dissolutions métalliques faites par l'acide nitrique ou le chloride hydrique, pour

[1] *Traité de chimie*, t. IV, p. 569.

[2] Voyez la note sur l'ordre de tendance des oxydes (*Annales de chimie et de physique*, t. LVII, p. 180).

parvenir à opérer une division plus ou moins nette des oxydes; car il était évident pour nous que les dissolutions des oxydes qui jouent le rôle de bases plus puissantes ne pouvaient être altérées par l'oxyde cuivrique, tandis que, en présence des dissolutions formées par des bases moins énergiques, il devait s'emparer de l'acide et précipiter l'oxyde. En conséquence nous avons fait bouillir de l'oxyde cuivrique obtenu par la calcination du nitrate avec les dissolutions suivantes :

Nitrates	magnésique.	Chlorures	magnésique.
—	manganeux.	—	manganeux.
—	glucinique.	—	ferreux et ferrique.
—	aluminique.	—	cobaltique.
—	céreux.	—	niccolique.
—	uranique.	—	zincique.
—	cobaltique.	—	aluminique.
—	niccolique.	—	glucinique.
—	zincique.	—	uraneux et uranique.
—	cadmique.	—	stanneux et stannique.
—	ferrique.	—	cuivreux et cuivrique.
—	chrômique.	—	chrômique.
—	mercureux.	—	antimonique.
—	mercurique.	—	bismuthique.
—	argentique.	—	mercurique.
—	plombique.		
—	bismuthique.		

Toutes ces dissolutions mises successivement en contact avec l'oxyde cuivrique furent portées à l'ébullition, et maintenues à ce degré de température pendant dix minutes; après quoi on les versa sur des filtres. La filtration opérée, on examina les liqueurs. Un certain nombre d'entre elles n'avait subi aucun changement, et, bien qu'elles eussent été en présence d'un excès d'oxyde cui-

que, on n'y trouvait pas trace de ce dernier en dis-
ution. D'autres, au contraire, étaient entièrement
omposées, et c'est en vain que par les réactifs les plus
les on chercha l'oxyde primitivement dissous; il ne
rouva plus dans la liqueur que l'oxyde cuivrique qui
it pris la place de l'oxyde déplacé.

es dissolutions qui ne furent point altérées par
yde cuivrique, sont les suivantes :

Nitrates magnésique.	*A*. Chlorures magnésique.
— argentique.	— manganeux.
— manganeux.	— mercurique.
— cobaltique.	— zincique.
— niccolique.	— cobaltique.
— céreux.	— niccolique.
— zincique.	— ferreux.
— plombique.	— céreux.
— cadmique.	— uraneux.
	— cuivreux.

Voici les dissolutions qui furent décomposées :

Nitrates aluminique.	*B*. Chlorures stanneux.
— glucinique.	— stannique.
— uranique.	— antimonique.
— chrômique.	— bismuthique.
— ferrique.	— ferrique.
— bismuthique.	— chrômique.
— mercureux.	— uranique.
— mercurique.	— aluminique.
	— glucinique.

N'ayant plus eu de doute sur le rang que doivent oc-
per les oxydes de la série *A*, par rapport à ceux de la
ie *B*, nous avons essayé d'assigner un rang à chaque
de renfermé dans ces sections. Dans ce but, nous
ns pris de nouveau les dissolutions de la série *A* qui

n'avaient point été décomposées par l'oxyde cuivrique, pour les faire bouillir avec de l'oxyde plombique obtenu par la calcination du plomb au contact de l'air. Cet oxyde devait opérer une nouvelle séparation, puisque les oxydes de la série *A* ne saturent pas également les acides.

Les dissolutions dont les oxydes ne furent point précipités par l'oxyde plombique, sont les suivantes :

Nitrates magnésique.
— argentique.
— cobaltique.
— niccolique.
— céreux.
— cadmique[1].
— manganeux[1].

Voici celles, au contraire, qui furent précipitées en totalité ou en partie :

Nitrates cadmique[1].
— cuivrique[1].
— manganeux[1].

Classification des oxydes de la série A.

224. L'oxyde magnésique mis en contact avec les dissolutions des nitrates manganeux, argentique, niccolique, cobaltique, zincique et céreux, en précipite les oxydes par l'ébullition, ce qui lui assigne le premier rang parmi les oxydes compris dans la division *A*. L'oxyde argentique, chauffé avec les dissolutions des oxydes mentionnés plus haut, à l'exception de la dissolution magnésique, précipite tous ces oxydes, et se

[1] Voyez pour l'explication, la note déjà citée page 361.

place par cette raison à la suite de l'oxyde magnésique.

L'oxyde manganeux peut être partiellement déplacé au moyen des oxydes zincique, cobaltique et niccolique, en présence de l'air, parce que, à mesure que la liqueur approche du point de saturation, l'oxygène intervient, et du suroxyde manganique prend naissance et se précipite.

L'oxyde zincique, n'altérant nullement les dissolutions des nitrates cobaltique, niccolique et céreux, vient donc à la suite de ces trois derniers.

L'oxyde cobaltique précipite les oxydes niccolique et céreux. Ce dernier est également précipité par l'oxyde niccolique. En conséquence nous adoptons l'ordre suivant pour la classification des oxydes dont les dissolutions ne sont point altérées par l'oxyde plombique, en présence de l'acide nitrique :

Oxydes magnésique.
— argentique.
— cobaltique.
— niccolique.
— céreux.
— zincique.
— manganeux.

L'oxyde plombique déplace l'oxyde cuivrique et partiellement l'oxyde cadmique; l'oxyde cadmique déplace l'oxyde cuivrique : d'où il résulte que ces oxydes en contact avec l'acide nitrique doivent être rangés dans l'ordre suivant : oxyde plombique, cadmique et cuivrique.

En présence de l'acide chloride hydrique, l'ordre de tendance des oxydes de la série *A* est le suivant :

Oxydes magnésique.
— cobaltique.
— niccolique.

Oxydes mercurique.
— céreux.
— zincique.
— manganeux.
— ferreux.
— uraneux.
— cuivreux.

Classification des oxydes de la série B.

225. Pour établir le rang de chacun de ces oxy nous avons fait bouillir avec l'oxyde aluminiqu dissolutions contenant les nitrates glucinique, u que, mercureux, mercurique, chrômique, ferriq bismuthique. Toutes ces dissolutions furent déco sées, à l'exception du nitrate glucinique, dont la ne pouvait être précipitée par l'alumine, puisque dernière est toujours déplacée par la glucine dan composés salins.

L'oxyde uranique précipite de leurs dissolution triques bouillantes, les oxydes mercureux, mercuri ferrique et bismuthique.

L'oxyde mercurique déplace les oxydes ferriqu bismuthique, et ce dernier est déplacé à son tou l'oxyde ferrique; par conséquent l'ordre de tend de ces oxydes pour l'acide nitrique nous paraît ê suivant :

Oxydes glucinique.
— aluminique.
— uranique.
— chrômique.
— mercureux.
— mercurique.
— ferrique.
— bismuthique.

Examen des oxydes appartenant à la série *B*, en présence de l'acide chloride hydrique.

Dans cette série l'oxyde stanneux occupe le premier rang, car sa dissolution n'est nullement altérée par l'alumine et la glucine. Quant aux autres oxydes qui la composent, leur ordre est sensiblement le même que pour l'acide nitrique. Voici, d'après nos expériences, la place que nous leur assignons :

Oxydes stanneux.
— glucinique.
— aluminique.
— uranique.
— chrômique.
— ferrique.
— stannique.
— bismuthique.
— antimonique.

La connaissance de l'ordre de tendance des oxydes pour les acides est d'une application de tous les jours dans les laboratoires. Veut-on purifier le nitrate argentique de l'oxyde cuivrique qu'il contient, il suffit de le faire bouillir avec de l'oxyde argentique, pour que tout l'oxyde cuivrique en soit précipité. Un sel zincique est-il mélangé de sel ferreux ou ferrique, après une oxydation préalable, s'il contient un sel ferreux, il ne faut, pour le priver de tout sel ferrique, que le faire bouillir avec de l'oxyde zincique. Il serait trop long d'énumérer ici toutes les ressources que ce genre de phénomènes présente; qu'il nous suffise d'établir que dans l'état actuel des choses il est des problèmes d'analyse qui ne sont résolubles par aucun autre moyen que celui des déplacements qui s'effectuent par des oxydes convenablement choisis.

Dans l'action déplaçante d'une base sur un sel, il peut y avoir déplacement complet, si la base ajoutée est en excès et si le sel est de nature à éprouver aussi une décomposition complète : il y a dailleurs analogie entre l'action déplaçante des acides et celle des bases, c'est-à-dire que certaines bases peuvent opérer la décomposition complète d'un sel, tandis que d'autres ne lui font éprouver qu'une décomposition partielle. Les sels qui se trouvent dans ce dernier cas sont particulièrement les phosphates et les arséniates.

Lorsqu'une base est ajoutée en quantité insuffisante pour saturer tout l'acide existant dans un sel, il peut se faire que la portion déplacée se combine avec l'autre portion du sel non décomposée, pour former un sel basique. C'est ainsi qu'en ajoutant à du sulfate cuivrique une certaine quantité d'oxyde potassique, il y a déplacement d'une quantité correspondante d'oxyde cuivrique, laquelle, venant à se combiner avec le sulfate non décomposé, forme du sulfate bi-basique insoluble qui se précipite. C'est encore à une action de ce genre qu'est due la formation du nitrate bi-plombique, sel qui se produit lorsqu'on fait bouillir du nitrate plombique avec de l'oxyde zincique. La moitié de l'oxyde plombique déplacé se combine avec l'autre moitié de l'oxyde qui est restée en combinaison, et le sel basique formé se dépose par le refroidissement de la liqueur.

On peut établir, en thèse générale, que les sous-sels ne pourront se former que par l'action déplaçante de bases solubles ou d'oxydes insolubles, lorsqu'ils ont beaucoup de rapport sous le point de vue de leur énergie avec ceux qui se trouvent contenus dans le sel.

Dans l'action déplaçante d'un oxyde, des phénomènes divers, qu'il est important de prévoir, peuvent être observés.

1° Certains composés oxydés peuvent ou faire fonction d'acide ou faire fonction de base. En ajoutant à un sel une base capable de déplacer la base qui existait dans ce sel, après l'accomplissement de cette première action de déplacement, une autre action ultérieure a lieu; la base déplaçante porte son effet sur la base déplacée, se combine avec elle comme base plus puissante, et forme un nouveau sel. C'est par cette raison qu'en ajoutant à des dissolutions de nitrates zincique, aluminique et glucinique, de l'oxyde potassique, il y a d'abord formation de nitrate potassique; puis, après, action des oxydes déplacés sur l'oxyde potassique, et enfin combinaison de ce dernier avec les oxydes glucinique, aluminique et zincique, et formation d'aluminate, de glucinate et de zincate potassique ou sodique, si cette dernière base a été employée.

2° D'autres cas de déplacement peuvent encore être prévus : c'est lorsque l'oxyde ajouté forme avec l'acide un sel insoluble. La décomposition du sel ayant lieu, l'oxyde déplacé reste en dissolution dans l'eau s'il est soluble, et s'y précipite s'il est insoluble.

3° L'action des bases sur les phosphates et les arséniates n'a pas lieu de la même manière qu'avec les autres oxy-sels; car la base des phosphates et des arséniates n'est jamais déplacée entièrement par une autre base. Que l'oxyde ajouté soit soluble ou insoluble, qu'il soit en excès ou non, il n'y a que décomposition partielle du sel et formation d'un sel basique. Ainsi, si l'on ajoute à du phosphate ferrique de l'oxyde potassique, il ne se précipite pas d'oxyde ferrique, comme cela aurait lieu s'il s'agissait de sulfate ferrique, mais un composé de phosphate ferrique et d'oxyde ferrique. L'acide phosphorique entre donc en partie en combinaison avec la base ajoutée, et l'autre partie forme un sous-sel.

Il est digne de remarque que ces sels font exception dans la grande famille des composés oxydés. Serait-ce parce qu'eux-mêmes n'étant que des bases, ils ne peuvent être déplacés que sous cet état?

Un autre phénomène s'observe encore dans l'action des bases sur les sels; car il est des oxydes qui, ajoutés à certains sels, n'en déplacent qu'une partie de la base: il y a alors formation d'un nouveau sel aux dépens d'une portion de l'acide qui se combine avec l'oxyde ajouté. Ce nouveau sel, à mesure qu'il se forme, s'unit avec la portion du sel qui n'a point éprouvé de décomposition, pour donner naissance à un sel double. A partir de ce moment toute action cesse de la part de la base déplaçante, parce que, comme base, elle ne peut agir que sur le composé le plus basique, et, en cette qualité, ne réagit plus sur un composé duquel elle fait déjà partie. Si à du nitrate magnésique l'on ajoute de l'oxyde ammonique, il y a déplacement et précipitation d'une partie de la magnésie, formation d'une quantité proportionnelle de nitrate ammonique, lequel, étant produit, se combine avec le nitrate magnésique non décomposé, et forme du nitrate magnésico-ammonique soluble et inattaquable par une nouvelle quantité d'ammoniaque.

Des phénomènes semblables aux précédents se passeraient encore, si, au lieu de nitrate, l'on faisait usage de sulfate ammonique. Enfin, la présence de plusieurs sels dans une dissolution saline peut changer les réactions au point qu'il n'est pas toujours facile de les prévoir.

Action d'une base sur un sel, accompagnée de phénomènes d'altération.

226. Les phénomènes d'altération des sels par l'action des bases sont moins nombreux que lorsqu'il s'agissait

de l'altération des sels par les acides, parce qu'une base déplace une autre base, et qu'elle est sans action sur l'acide et même sur la base d'un sel, si cette base ne peut être déplacée. L'oxyde argentique étant d'une réduction facile, et les oxydes manganeux et ferreux étant aussi de nature à passer facilement à un degré supérieur d'oxydation, la première action de l'oxyde argentique a pour effet de déplacer les oxydes manganeux et ferreux, lesquels, en présence de l'excès d'oxyde argentique, réagissent sur lui et précipitent de l'argent métallique. Ces sels étant décomposés par l'oxyde argentique, il y aura production d'oxyde ferrique ou de ferrate ferreux, s'il s'agit d'un sel ferreux, et formation de suroxyde manganique, s'il est question d'un sel manganeux.

L'oxyde mercurique peut aussi produire dans quelques circonstances des phénomènes d'altération, qui sont plus rares cependant que dans l'exemple précédent, parce que l'altération des oxydes n'a lieu qu'autant que l'oxyde déplaçant fait fonction de base puissante. Or, l'acide protégeant la base contre l'action de l'oxyde, si l'oxyde mercurique est une base moins forte que celle qui existe dans le sel, il ne peut point y avoir d'altération.

L'oxyde barytique en contact avec du chlorate potassique peut, sous l'influence d'une température élevée, se transformer en suroxyde barytique; et cela s'explique, 1° par l'action de la chaleur qui décompose le chlorate en chlorure et en oxygène (§ 173); 2° par l'action de l'oxygène sur l'oxyde barytique (§ 212); 3° et enfin par l'action du chlore sur les oxydes[1].

[1] Voyez *Action du chlore sur les oxydes.*

Action des suroxydes sur les sels.

227. Les suroxydes en contact avec les sels doivent nécessairement avoir une action sur un certain nombre de ces composés. En effet, la manière dont ceux-ci se comportent en présence de l'oxygène qu'ils peuvent absorber, soit par leur base, soit par leur acide, et le genre de décomposition qu'éprouvent la plupart des suroxydes par l'action de la chaleur, nous font pressentir d'avance que, sous l'influence d'une température élevée, un suroxyde en contact avec un sel doit toujours faire passer l'acide ou la base, ou tous les deux en même temps, à des degrés supérieurs d'oxydation, si toutefois ils sont de nature à se combiner avec une nouvelle quantité d'oxygène. C'est là le premier effet qui se produit; mais le suroxyde se décomposant ensuite par la chaleur en une base qui peut être plus puissante que celle qui existait dans le sel, ou que celle qui s'est produite par l'action de l'oxygène du suroxyde, il peut aussi se passer des phénomènes de déplacement par un effet consécutif. Ainsi, en chauffant du sulfate ferreux avec du suroxyde potassique, il est évident qu'il y a d'abord oxydation de l'oxyde ferreux aux dépens de l'oxygène du suroxyde, et déplacement de l'oxyde ferrique, au moyen de l'oxyde potassique; par conséquent, formation de sulfate potassique et d'oxyde ferrique, lequel oxyde devient libre. En chauffant de l'arsénite ferreux avec du suroxyde barytique, il y a production d'arséniate barytique par l'oxydation de l'acide arsénieux; décomposition du suroxyde, oxydation de l'oxyde ferreux; puis déplacement de l'oxyde ferrique. Enfin, si sous l'influence d'une température plus ou moins élevée, l'action d'un suroxyde sur l'oxyde et l'acide n'est nulle-

ment oxydante, le suroxyde se décompose comme s'il était libre.

Il n'est qu'un petit nombre de suroxydes qui sous l'influence de l'eau puissent agir sur les sels; car deux bases ne s'altèrent mutuellement qu'autant qu'elles peuvent se déplacer l'une par l'autre. Or, les suroxydes ne jouant pas le rôle de bases, ils n'agissent sur les sels que quand ils sont d'une décomposition facile, qu'ils peuvent être détruits par l'eau, ou par l'action d'une basse température. Ainsi, par exemple, le suroxyde plombique décompose peu à peu les nitrates manganeux et mercureux, en produisant du nitrate plombique qui reste en dissolution, en même temps que se précipite du suroxyde manganique ou de l'oxyde mercurique.

Action des oxydes métalloïdiques sur les sels.

228. L'action des oxydes métalloïdiques sur les sels n'est que très-incomplétement connue, et l'on ne sait même rien de celle qu'exercent sur eux les oxydes carbonique et phosphorique. Néanmoins il est facile de prévoir cette action par celle qu'ils produisent sur les éléments des sels.

Nous n'avons que des travaux incomplets sur l'action qu'exerce l'oxyde nitrique sur quelques sels. Priestley ayant constaté l'absorption de ce gaz par une dissolution de sulfate ferreux, plusieurs chimistes répétèrent les expériences de cet homme célèbre, et elles eurent surtout pour résultat de prouver que la propriété dont jouissent certains sels d'absorber l'oxyde nitrique appartient aux sels ferreux en général, et qu'elle est due à la présence de l'oxyde ferreux.

Vauquelin, de Humboldt et Davy constatèrent, chacun de leur côté, que l'absorption de l'oxyde nitrique

se fait en quantité déterminée. Le dernier de ces chimistes a dit dans son ouvrage, qu'une dissolution de sulfate ferreux de 1,4 de densité absorbe soixante-huit centièmes de son poids d'oxyde nitrique. MM. de Humboldt et Vauquelin[1] ont annoncé qu'une dissolution de $1\frac{1}{2}$ once de sulfate ferreux absorbe (35,64) centimètres cube d'oxyde nitrique. Dans leur intéressant travail, ces deux derniers savants signalèrent un fait bien digne de remarque, c'est qu'à mesure qu'on ajoute à une dissolution de sulfate ferreux saturé d'oxyde nitrique, une dissolution de potasse caustique, il s'exhale une quantité très-sensible d'ammoniaque, comme aussi en traitant cette dissolution par de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide nitrique. MM. de Humboldt et Vauquelin, après avoir constaté la production de ces deux composés, dans la réaction de l'oxyde nitrique sur les sels ferreux, discutèrent leur formation, et enfin démontrèrent qu'elle ne peut dépendre que de la décomposition des éléments de l'eau.

Il est fâcheux qu'un jeune chimiste, M. Péligot[2], en traitant le même sujet, ait cru pouvoir passer sous silence le travail des deux savants distingués que nous venons de citer. Ces derniers n'eussent-ils fait qu'évaluer la quantité d'oxyde nitrique absorbée, il fallait, à notre avis, faire mention de leurs observations pour en reconnaître ou en combattre la justesse. Mais ces messieurs ont fait plus encore en constatant, 1° le dégagement de l'ammoniaque par la potasse; 2° celui de l'acide nitrique par l'acide sulfurique. Ces observations remarquables doivent, il nous semble, éveiller l'attention des chimistes, et les déterminer à faire une nouvelle étude de ce sujet important.

[1] *Annales de chimie*, t. XXVIII, p. 183.
[2] *Annales de physique et de chimie*, t. LIV, p. 17.

Les sels ferreux ne sont pas seuls capables d'être altérés par l'oxyde nitrique; les sels stanneux et mercureux le sont également. L'oxyde nitrique agit sur d'autres sels, mais en portant son action sur leurs acides.

Davy d'abord, et dans ces derniers temps M. Pelouze, nous ont fait connaître l'action qu'exerce l'oxyde nitrique sur les sulfites alcalins.

Davy constata le fait de l'absorption de l'oxyde nitrique par un mélange d'oxyde potassique et de sulfite; mais il est démontré par les belles observations de M. Pelouze, que l'oxyde nitrique agit différemment sur une dissolution de sulfite alcalin, suivant que celle-ci se trouve à une température de — 15°, ou à une température = à 0°, ou bien enfin s'il y a ou s'il n'y a pas excès de base. A — 15° l'absorption de l'oxyde nitrique est totale; elle est telle enfin que le volume de gaz est sensiblement le double de celui de l'acide sulfureux contenu dans le sulfite. Dans ce cas, il y a production d'un nouveau genre de sel, désigné par M. Pelouze sous le nom générique de *nitro-sulfate*. A — 0° l'absorption de l'oxyde nitrique a encore lieu; mais ce gaz est entièrement détruit, et remplacé par un volume d'oxyde nitreux égal à la moitie du volume de l'oxyde nitrique employé. Dans cette circonstance il y a formation de sulfate et non point production de nitro-sulfate.

Quand on opère sous l'influence d'un excès de base, la chaleur ne produit plus les mêmes effets, et les nitro-sulfates peuvent prendre naissance à la température ordinaire. Quelle est la composition moléculaire de l'acide *nitro-sulfurique* de M. Pelouze? Avant de répondre à cette question, rapportons les principaux résultats observés par ce chimiste, lesquels prouvent, 1° que l'acide nitro-sulfurique ne peut exister libre, et que ses combinaisons potassique et sodique sont instantanément

décomposées par les acides, en oxyde nitreux et en sulfates; 2° que cet acide ne peut entrer en combinaison avec toutes les bases, puisque ses sels potassique, sodique et ammonique sont tout à coup détruits par les sels mercureux, mercurique, zincique, cuivrique, ferrique, chrômique et argentique; 3° que la combinaison potassique de cet acide est détruite par la chaleur en oxyde nitrique et en sulfite, tandis que sa combinaison ammonique se décompose en oxyde nitreux et en sulfate; 4° que des corps n'agissant pas chimiquement sur les nitro-sulfates, peuvent cependant par le seul effet du contact les transformer en sulfates et en oxyde nitreux; 5° et enfin que la composition des nitro-sulfates doit être représentée par $N^2O^4S + RO$.

M. Pelouze a examiné la composition de ces sels sous deux points de vue différents. Il pense ou que ces composés sont formés de sulfate $\dddot{S}\dot{R}$ avec de l'oxyde nitreux N^2O, ce dernier jouant le rôle de l'eau de cristallisation dans les sels; ou que les nitro-sulfates contiennent un acide particulier non encore isolé, et aux éléments duquel il ne serait pas possible d'assigner un arrangement.

Ce chimiste penche pour cette dernière hypothèse, parce que, selon lui, il est peu probable que l'oxyde nitreux puisse avoir pour effet de masquer dans ses combinaisons une des propriétes les plus essentielles de l'acide sulfurique, celle de former avec la baryte un sel insoluble, et parce qu'il ne peut admettre que l'oxyde nitreux soit capable de passer à l'état d'oxyde nitrique, en décomposant l'acide sulfurique, comme cela devrait avoir lieu, si l'on reconnaissait que le nitro-sulfate potassique fût égal à $\dddot{S}\dot{K} + N^2O^2$, lequel, comme nous l'avons vu, est décomposé par la chaleur en $N^2O^2 + \ddot{S}\dot{R}$.

Quand on examine quels sont les sels qui agissent sur l'oxyde nitrique, on voit que ce sont ceux qui, par leur

base ou par leur acide, peuvent enlever aux corps avec lesquels ils se trouvent en contact une certaine quantité d'oxygène. On est donc naturellement porté à penser qu'il y a oxydation de l'acide sulfureux et formation d'oxyde nitreux, et cela d'autant plus que les décompositions les plus communes des *nitro-sulfates* ont presque toujours lieu en oxyde nitreux et en sulfates. A la vérité, en adoptant cette manière de voir, on ne peut point expliquer la cause des changements survenus dans les propriétés de l'acide sulfurique. M. Pelouze fait disparaître la difficulté, en admettant dans ce composé la présence d'un acide tout particulier. Mais si cet acide existait réellement, il devrait pouvoir former des sels avec toutes les bases possibles. Or, c'est ce qui n'a pas lieu. Si, suivant les expériences mêmes de M. Pelouze, on considérait, ainsi que nous l'avons fait dans le temps, l'acide nitro-sulfurique comme une combinaison de N^2O^4+S, correspondant de l'acide nitrique N^2O^4+O, les difficultés se trouveraient levées; car, en chauffant un sel hydraté, les éléments de l'acide sulfurique devraient être retenus par l'eau, et il se dégagerait de l'oxyde nitreux; et, au contraire, en chauffant un sel anhydre, la décomposition de celui-ci n'ayant lieu qu'à une température élevée, le partage de l'oxygène du composé devrait se faire entre le soufre et le nitrogène, comme si le premier de ces corps était libre, c'est-à-dire en acide sulfureux et en oxyde nitrique. Malgré cette explication facile des produits qui naissent de la décomposition des nitro-sulfates par la chaleur, nous devons dire qu'à l'heure qu'il est nous hésitons à soutenir cette opinion, tant sont peu connus encore les produits de la réaction de l'oxyde nitrique sur les sulfites.

M. Pelouze dit[1] que, pendant la réaction de l'oxyde

[1] *Annales de physique et de chimie*, t. LX, p. 155.

nitrique sur le sulfite potassique, il ne peut y avoir formation de nitrates ou de nitrites, puisque la dissolution de sulfate d'indigo reste permanente. Il y a erreur dans cette conclusion; car un nitrate comme un nitrite ne peuvent, ni l'un ni l'autre, décolorer le sulfate d'indigo que sous l'influence d'une réaction acide et en présence de l'acide chloride-hydrique ou d'un chlorure alcalin. Or, puisque, d'après ce chimiste, les nitro-sulfates ne peuvent exister sous l'influence des acides, le sulfate d'indigo ne peut par conséquent servir de réactif pour conclure définitivement à la présence ou à l'absence des nitrates et des nitrites pendant la formation des nitro-sulfates. M. Pelouze ne faisant point mention de l'addition d'un chlorure ou de chloride hydrique, on doit penser qu'il n'a pas fait usage de ces corps, et l'on ne comprend pas alors comment la dissolution d'indigo pourrait être décolorée lors même qu'il se produirait une grande quantité de nitrates ou de nitrites. Nous ne nous expliquons pas mieux les conclusions que l'on a tirées à propos de l'emploi du sulfate manganique pour exclure la présence de l'acide sulfureux; car ce réactif à réaction fortement acide doit de toute nécessité décomposer le nitro-sulfate, si celui-ci n'est pas accompagné d'un excès d'oxyde, ou bien être décomposé lui-même par l'excès d'oxyde qui accompagne le nitro-sulfate.

Action des oxy-sels les uns sur les autres.

229. Les oxy-sels, étant mis en présence, peuvent par leur contact, suivi d'une action réciproque, produire des phénomènes différents les uns des autres, parce qu'il peut y avoir, 1° combinaison des deux sels; 2° double déplacement qui s'effectue d'une manière opposée, suivant que l'on opère sous l'influence d'une haute tem-

pérature ou bien sous celle de l'eau seulement; 3° altération des deux sels, soit par les acides, soit par les bases ou par les deux en même temps.

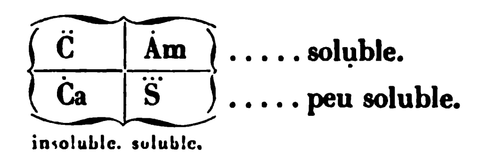
230. *Cas de combinaison des deux sels.* Nous avons constaté (§ 152) la propriété dont jouissent un grand nombre de sels (composés binaires du second ordre), de former des combinaisons d'un ordre plus élevé. Il ne nous reste donc plus rien à dire à ce sujet, si ce n'est à indiquer les moyens que l'on emploie pour opérer la combinaison, et pour s'assurer qu'elle a réellement eu lieu.

Si deux sels chauffés à une haute température peuvent s'unir, il en résulte un nouveau composé formé en proportions définies des éléments mis en présence. Deux sels en dissolution dans l'eau, étant mis en contact, se combinent, s'ils ont l'un pour l'autre une certaine tendance, et l'on acquiert immédiatement la preuve que cette combinaison s'est effectuée, si le sel double est moins soluble que ses éléments isolés, et s'il y a précipitation instantanée ou presque instantanée du *sel double;* exemple, les sulfates aluminique et potassique. Lorsqu'au contraire le sel double est plus soluble que ses éléments, en enlevant par l'évaporation une certaine quantité d'eau, on peut concentrer la liqueur au point que par le refroidissement il se dépose des cristaux du sel double. Un exemple de ce genre se rencontre dans les sulfates sodique et aluminique en dissolution.

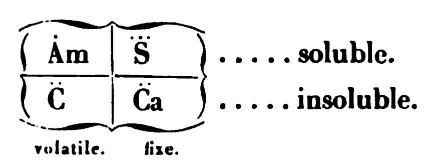
231. *Cas de doubles déplacements.* Dans l'étude des phénomènes de doubles déplacements, il faut faire en sorte de ne pas confondre les phénomènes qui se passent entre deux sels, suivant que, étant anhydres, ils sont mis en présence sous l'influence d'une température élevée, ou qu'étant hydratés, ils se trouvent en dissolution dans l'eau. Mais dans cette dernière circonstance même,

il faut encore avoir égard aux conditions de température, et étudier la dissolution quand elle se trouve à des degrés de chaleur voisins du point d'ébullition de la dissolution saline, parce que sous l'influence du feu les doubles déplacements paraissent être régis par l'infusibilité ou par l'élasticité des sels qui prennent naissance, tandis que sous l'influence de l'eau l'insolubilité ou la plus ou moins grande solubilité des sels semblent également déterminer la réaction. Afin de mieux rendre notre pensée, nous présenterons quelques exemples.

Du sulfate calcique et du carbonate ammonique en dissolution dans l'eau, forment, en se combinant, du carbonate calcique et du sulfate ammonique, parce que ce dernier sel est soluble, et que le carbonate calcique est plus insoluble que le sulfate calcique. Ainsi l'on a :



Si l'on prenait les corps dans l'ordre où ils se sont placés sous l'influence de l'eau, pour les soumettre à l'action d'une température élevée, il s'opérerait un arrangement inverse, et le sel le plus volatil se formerait. Or, comme le carbonate ammonique est volatil, et que le sulfate calcique ne l'est pas, on a :



Ces deux formules représentent donc des arrangements différents. Dans le premier de ces exemples, les lignes

horizontales expriment l'arrangement des sels sous l'influence du feu, et les lignes verticales leur arrangement sous l'influence de l'eau. Dans le second, les lignes horizontales indiquent l'arrangement des sels sous l'influence de l'eau, et les lignes verticales celui des sels sous l'influence du feu.

Ce raisonnement serait encore le même, si, au lieu d'un sel volatil, il y avait un sel infusible. L'infusibilité pourrait déterminer par la chaleur le double déplacement, et sous l'influence de l'eau il s'opérerait une réaction inverse, c'est-à-dire que les corps repasseraient à leur arrangement primitif. Si du phosphate calcique est mis en contact avec du sulfate plombique, il y a formation de sulfate calcique infusible et de phosphate plombique fusible.

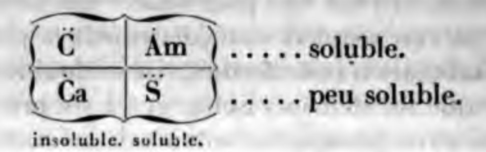
232. *Cas de double décomposition sous l'influence de l'eau.* Nous avons à examiner et à distinguer les phénomènes auxquels peut donner lieu l'action réciproque des sels solubles et l'action des sels insolubles en contact avec des sels solubles.

233. *Sels solubles.* Lorsque des sels solubles sont en contact, il peut se passer des phénomènes immédiatement apparents, ou bien qui ne se manifestent que par un abaissement ou une élévation dans la température de la dissolution saline.

Dans le cas d'une action immédiate, elle a lieu quand les deux sels qui sont en contact peuvent, par un échange de base et d'acide, produire un sel insoluble; d'où il suit que tous les phosphates, les arséniates, les carbonates et les borates étant insolubles, excepté ceux qui sont à base d'oxyde potassique, sodique et ammonique, un phosphate, un arséniate, un carbonate ou un borate potassique, sodique ou ammonique, doivent produire un précipité dans une dissolution saline contenant une

il faut encore avoir égard aux conditions de température, et étudier la dissolution quand elle se trouve à des degrés de chaleur voisins du point d'ébullition de la dissolution saline, parce que sous l'influence du feu les doubles déplacements paraissent être régis par l'infusibilité ou par l'élasticité des sels qui prennent naissance, tandis que sous l'influence de l'eau l'insolubilité ou la plus ou moins grande solubilité des sels semblent également déterminer la réaction. Afin de mieux rendre notre pensée, nous présenterons quelques exemples.

Du sulfate calcique et du carbonate ammonique en dissolution dans l'eau, forment, en se combinant, du carbonate calcique et du sulfate ammonique, parce que ce dernier sel est soluble, et que le carbonate calcique est plus insoluble que le sulfate calcique. Ainsi l'on a :



Si l'on prenait les corps dans l'ordre où ils se sont placés sous l'influence de l'eau, pour les soumettre à l'action d'une température élevée, il s'opérerait un arrangement inverse, et le sel le plus volatil se formerait. Or, comme le carbonate ammonique est volatil, et que le sulfate calcique ne l'est pas, on a :

$\dot{Am}$	$\dddot{S}$	..... soluble.
$\ddot{C}$	$\dot{Ca}$	..... insoluble.
volatile.	fixe.	

Ces deux formules représentent donc des arrangements différents. Dans le premier de ces exemples, les lignes

horizontales expriment l'arrangement des sels sous l'influence du feu, et les lignes verticales leur arrangement sous l'influence de l'eau. Dans le second, les lignes horizontales indiquent l'arrangement des sels sous l'influence de l'eau, et les lignes verticales celui des sels sous l'influence du feu.

Ce raisonnement serait encore le même, si, au lieu d'un sel volatil, il y avait un sel infusible. L'infusibilité pourrait déterminer par la chaleur le double déplacement, et sous l'influence de l'eau il s'opérerait une réaction inverse, c'est-à-dire que les corps repasseraient à leur arrangement primitif. Si du phosphate calcique est mis en contact avec du sulfate plombique, il y a formation de sulfate calcique infusible et de phosphate plombique fusible.

232. *Cas de double décomposition sous l'influence de l'eau.* Nous avons à examiner et à distinguer les phénomènes auxquels peut donner lieu l'action réciproque des sels solubles et l'action des sels insolubles en contact avec des sels solubles.

233. *Sels solubles.* Lorsque des sels solubles sont en contact, il peut se passer des phénomènes immédiatement apparents, ou bien qui ne se manifestent que par un abaissement ou une élévation dans la température de la dissolution saline.

Dans le cas d'une action immédiate, elle a lieu quand les deux sels qui sont en contact peuvent, par un échange de base et d'acide, produire un sel insoluble; d'où il suit que tous les phosphates, les arséniates, les carbonates et les borates étant insolubles, excepté ceux qui sont à base d'oxyde potassique, sodique et ammonique, un phosphate, un arséniate, un carbonate ou un borate potassique, sodique ou ammonique, doivent produire un précipité dans une dissolution saline contenant une

base autre que les trois oxydes qu'on vient de signaler. Ainsi du phosphate potassique, sodique et ammonique en contact avec un sel cuivrique soluble, déterminent toujours dans cette dernière dissolution un précipité de phosphate cuivrique insoluble. De l'arséniate de l'une de ces bases en contact avec un sel plombique, produit de l'arséniate plombique insoluble. Il ne faut pas perdre de vue qu'il est des sels dont la solubilité tient essentiellement à la base, tandis que pour d'autres elle paraît tenir à l'acide. Conséquemment, dans la double décomposition des sels, la présence des oxydes potassique, sodique et ammonique indique dans presque tous les cas la formation d'un sel soluble; de même que la présence des acides nitrique, chlorique, sulfurique et sélénique, permet de prévoir aussi, quoique d'une manière plus restreinte, qu'il doit exister un sel soluble en dissolution, à moins qu'il ne se trouve au nombre des oxydes, une des bases qui forment des sels insolubles avec les acides sulfurique et sélénique, c'est-à-dire les oxydes barytique, strontique, plombique et calcique.

Lorsque les deux bases des sels solubles peuvent en s'échangeant donner naissance à deux sels insolubles, le tout se précipite. A la vérité, ces cas-là sont très-rares et ne se présentent pas pour ainsi dire dans la classe des oxy-sels.

Quand deux sels en dissolution sont mis en contact, et qu'il n'y a aucune action apparente, il ne faut pas en conclure pour cela qu'il ne s'est rien passé au sein de la dissolution. Une élévation ou un abaissement de température peuvent déterminer la réaction, et il y a alors à étudier l'ordre de solubilité des sels pour ces degrés de température.

Une dissolution de nitrate calcique mise en contact

avec du sulfate sodique étendu, peut n'éprouver aucun changement; mais si on la chauffe, il se produit immédiatement un précipité abondant de sulfate, et il reste par conséquent dans la liqueur du nitrate sodique. Ce dernier nitrate, en contact avec du sulfate potassique, peut fournir par l'ébullition un précipité de sulfate sodique anhydre. Par le refroidissement on aura, au contraire et en même temps, du sulfate et du nitrate potassique. Cette étude, qui a été commencée par Berthollet, mérite, il nous semble, d'attirer l'attention des chimistes éclairés, parce que c'est par la connaissance des lois de ces réactions qu'on pourra le mieux établir l'édifice de la chimie.

234. *Double déplacement d'un sel insoluble par l'action d'un sel soluble.* Les phénomènes qu'on peut observer pendant ces réactions sont dignes du plus haut intérêt; car l'on est constamment dans le cas d'en tenir compte et d'avoir recours à ce genre de décomposition pour faire passer la base d'un sel en combinaison avec un autre acide.

On admet assez généralement que les hydrates et les carbonates alcalins jouissent de la propriété de décomposer tous les sels insolubles. D'après nos propres expériences, il n'en serait point ainsi des arséniates et des phosphates, du moins sous l'influence de l'eau; car ces sels ne peuvent jamais être entièrement décomposés, et l'action que les hydrates et les carbonates auraient sur eux ne ferait que les transformer en sels basiques. Les autres sels insolubles, chauffés avec l'hydrate potassique et sodique, ou avec les carbonates des mêmes bases, subissent tous une décomposition plus ou moins nette. L'acide du sel insoluble se porte sur l'oxyde potassique ou sur l'oxyde sodique. L'eau, s'il s'agit de l'action d'un hydrate; l'acide carbonique, si l'on fait usage d'un carbonate, se portent également tous deux sur la

base de ce même sel, et il en résulte alors un hydrate ou un carbonate insoluble ou enfin un oxyde.

En faisant bouillir sur du sulfate barytique une dissolution de carbonate potassique, il y a double déplacement, formation de carbonate barytique insoluble et de sulfate potassique soluble. Les choses se passent encore ainsi, lorsqu'à du sulfate plombique l'on ajoute soit du carbonate potassique, soit du carbonate sodique ou ammonique; car une décomposition du même genre se produit, et il y a formation de carbonate plombique insoluble, tandis que l'acide sulfurique du sulfate se retrouve en dissolution dans l'eau en combinaison avec la base du carbonate employé.

Dans ces expériences on ne peut jamais opérer une double décomposition complète comparable à celle que l'on obtient avec des sels solubles. Il reste constamment en excès, une certaine quantité de carbonate employé et de sel insoluble sur lequel on l'a fait agir. Quelle que soit, par exemple, la quantité de sulfate barytique mise en présence du carbonate potassique, on ne parvient jamais à enlever tout l'acide carbonique, du carbonate potassique employé, comme aussi on ne peut jamais enlever la totalité de l'acide sulfurique du sulfate, quel que soit d'ailleurs l'excès de carbonate dont on ait fait usage. On se rend facilement compte de cette particularité à l'aide d'une expérience inverse, de celles que nous venons de citer. Si l'on fait bouillir une dissolution de sulfate sodique avec du carbonate barytique, il y a formation de sulfate barytique insoluble et de carbonate sodique soluble. Le carbonate barytique chauffé avec du sulfate ammonique est transformé en sulfate barytique insoluble et en carbonate ammonique volatil. D'après ces résultats on voit donc que dans les expériences précédentes il y a une époque où le sel solu-

ble cesse d'agir sur le sel insoluble. Cette époque est précisément celle où le nouveau sel insoluble réagit sur le sel soluble et où les deux sels sont en équilibre.

Les carbonates plombique et strontique présentent une particularité qui leur est propre. Traités par une dissolution de sulfate potassique ou sodique, ils n'éprouvent qu'une légère décomposition, car en examinant le sel insoluble, on ne découvre que de faibles traces de sulfates strontique et plombique.

A notre avis, ces expériences prouvent clairement que les décompositions des sels les uns par les autres, ne peuvent pas toujours être prévues à l'aide des lois énoncées par Berthollet.

Si à une dissolution métallique ne renfermant ni phosphate ni arséniate, l'on ajoute un carbonate insoluble, celui-ci se comporte comme le ferait son oxyde isolé [1], à cela près de l'intensité de son action. Ainsi, par exemple, en ajoutant au nitrate ferrique de l'oxyde barytique, on précipite toujours l'hydrate ferrique; comme aussi en mettant en contact et à froid une dissolution de nitrate ferrique avec du carbonate barytique, tout l'oxyde ferrique est précipité, et l'oxyde barytique se substitue à l'oxyde ferrique. Quand bien même le carbonate n'agirait point à froid, son action pourrait avoir lieu à chaud, d'où il suit que, par l'ébullition, il est possible de déterminer la réaction.

En mettant les sels en contact les uns avec les autres, il se passe des phénomènes qui ne rentrent aucunement dans les exemples ci-dessus. Pour étudier ce genre de phénomènes, nous choisirons les sels sur lesquels nous les avons observés pour la première fois.

L'acide acétique neutralise les bases puissantes à la

[1] Voyez *Action des oxydes sur les sels.*

manière de l'acide sulfurique. Cependant les propriétés des bases de ces sels ne sont pas tellement masquées qu'elles ne puissent agir encore comme si elles étaient libres. Il semble que l'acide acétique dans les *acétates* ne peut disputer aux autres *acides* le pouvoir dont ils jouissent de se combiner avec les bases.

Si à une dissolution de sulfate ferrique l'on ajoute de l'hydrate ou du carbonate potassique, il y a précipitation d'hydrate ferrique; mais en ajoutant à une dissolution de ce même sulfate une certaine quantité d'acétate potassique, il n'y a rien de changé en apparence, tandis que si l'on chauffe cette dissolution, il se dépose de l'hydrate ferrique.

De même, en ajoutant à de l'alun octaédrique de l'hydrate ou bien du carbonate potassique ou sodique en quantité convenable, on obtient une dissolution d'alun cubique, lequel jouit de la propriété de se troubler par l'action de la chaleur, en laissant déposer de l'hydrate aluminique et une certaine quantité de sulfate tri-aluminique. Comme aussi, si l'on ajoute à une dissolution d'alun octaédrique de l'acétate potassique ou sodique, l'on fait subir à l'alun le même genre de changements, c'est-à-dire qu'il peut se troubler par la chaleur en déposant de l'hydrate et du sulfate tri-aluminique.

Voilà pourquoi dans les fabriques de toiles peintes, pour faire un mordant d'alumine, l'on emploie indistinctement de l'alun et du carbonate potassique, de l'alun et de l'acétate sodique, ou bien enfin de l'alun et de l'acétate plombique, en prenant de ces derniers des quantités qui ne représentent que les deux tiers de l'acétate plombique nécessaire pour décomposer entièrement le sulfate aluminique. Pour l'explication de ces phénomènes, on pourrait dire que l'addition de l'acétate potassique à du sulfate ferrique produit d'abord un double

déplacement, qu'il se forme du sulfate potassique et de l'acétate ferrique, et qu'ensuite l'action de la chaleur a pour effet de décomposer cet acétate dans ses éléments (base et acide). Ce raisonnement acquiert encore de la valeur, quand on se reporte à l'action de l'acétate potassique sur une dissolution de sel ferreux en présence du *sulfide hydrique*.

On sait, d'après des expériences de M. Gay-Lussac, que l'addition d'un acétate alcalin dans une dissolution de sulfate ferreux rend cette dissolution précipitable à l'état de sulfure par le gaz sulfide hydrique, tandis que seule elle reste intacte. L'addition de tout autre sel qu'un hydrate, qu'un carbonate ou qu'un acétate ne détermine aucune action de ce genre. Mais, dira-t-on peut-être, la présence d'un acétate produit immédiatement une double décomposition, et l'acétate se comporte comme s'il était libre.

Il est évident que si les acétates étaient tous précipités à l'état de sulfures par le gaz sulfide hydrique, il n'y aurait rien à objecter à ce raisonnement; mais, comme il n'en est pas tout à fait ainsi, cette explication, si simple d'abord, perd peu à peu l'attrait qu'elle avait.

Une dissolution acide d'acétate cobaltique n'est point précipitée par le gaz sulfide hydrique, non plus que le sulfate cobaltique également acide, et cependant la dissolution de ce dernier sel se précipite immédiatement par l'action du même agent, lorsqu'on ajoute à ce sulfate une certaine quantité d'acétate sodique ou potassique.

Ce ne sont pas là les seuls phénomènes dont l'explication est embarrassante; il en est d'autres qu'il est encore plus difficile d'interpréter. Si, par exemple, l'on prend une dissolution de silicate potassique (*verre soluble de Fuchs*), et qu'on y ajoute de l'acétate *sodique*,

il y aura toujours destruction de ce sel, et, suivant qu'on opérera sur des dissolutions concentrées ou sur des dissolutions étendues, les phénomènes seront ou immédiatement apparents, ou ne le seront qu'à la longue. Dans l'un et dans l'autre cas, le produit sera de l'acide silicique, gélatineux, presque transparent, et légèrement opalin, si l'on a fait usage de dissolutions très-étendues; il sera au contraire pulvérulent et anhydre, s'il a été formé par une dissolution concentrée de silicate potassique et d'acétate sodique. Ce dernier corps n'est pas le seul qui présente un phénomène de ce genre, car il se rencontre aussi dans le sel marin et avec une égale intensité.

D'après ce dernier fait, on serait tenté d'admettre que ce genre d'action est dû à l'oxyde sodique et à ses sels. Cependant, en étudiant plus attentivement ces phénomènes, on reste dans l'indécision. Je dois avouer que, malgré les nombreuses expériences que j'ai faites sur ce sujet, il ne m'est point encore possible de me prononcer définitivement; en sorte que j'attends, pour les publier, qu'elles m'aient conduit à des conclusions plus certaines.

Les sels titanique, céreux, yttrique, glucinique, aluminique et chrômique éprouvent des décompositions de ce genre de la part de l'acétate sodique; seulement elles n'ont pas lieu dans les mêmes conditions de température : mais le fait n'en est pas moins remarquable; il l'est d'autant plus à notre avis, que cette action se passe au sein de la terre. Les silicates de formation ignée étant exposés à l'air, éprouvent une décomposition lente, et on les voit ainsi subir, en raison du contact de l'air et des nouvelles conditions de température dans lesquelles ils se trouvent placés, des altérations lentes, mais profondes. Le silicate potassique, qui en

est souvent la base, disparaît, en se dissolvant dans l'eau, et il ne reste que le silicate d'alumine, lequel constitue les diverses espèces d'argile.

De ce que l'acide silicique se trouve renfermé dans certaines eaux, on en a conclu qu'il y est mis en liberté par la décompositon du silicate potassique, au moyen de l'acide carbonique, et l'on est parti de là pour expliquer la formation des dépôts de silice que l'on rencontre dans plusieurs terrains. Mais la silice déplacée par un acide faible se dépose toujours à l'état gélatineux. Comment alors s'expliquer ces dépôts de silice pulvérulente et anhydre qu'on rencontre assez souvent? Il faudrait qu'elle eût été déplacée d'un silicate concentré par un acide également concentré. Or, c'est ce qui ne peut avoir lieu, en partant de la supposition que le déplacement de l'acide silicique a eu lieu au moyen de l'acide carbonique. Les choses s'expliquent bien plus naturellement, si l'on admet que la silice est tantôt déplacée par une dissolution de sel marin, cas où elle se dépose à l'état gélatineux, tantôt par le sel marin lui-même; l'eau, chargée de silicate, venant à traverser une couche de sel gemme, est subitement précipitée, et se dépose alors à l'état pulvérulent et anhydre. La couleur de l'oxyde ferrique qui colore quelques agattes, vient encore à l'appui de cette manière de voir, car cette couleur est tout à fait celle que contracte l'oxyde ferrique en présence du sel marin. C'est aux géologues à voir jusqu'à quel point une opinion de ce genre est conforme aux faits que présente la nature.

Les exemples que nous venons de citer, dans lesquels on a vu un acétate, un hydrate et un carbonate déplacer un oxyde, un acétate et un chlorure déplacer un composé faisant fonction d'acide, nous prouvent clairement que l'idée que se faisait Berthollet de la cause

qui détermine la décomposition des sels n'est point sa tisfaisante, et qu'en conséquence on doit chercher da d'autres lois que celles qu'il avait posées l'explication ces phénomènes particuliers.

235. *Cas d'altération.* Certains sels étant en contact peuvent s'altérer mutuellement par leurs bases. En effet si la base d'un de ces sels est d'une réduction facile, et que la base de l'autre sel soit au contraire susceptible de passer à un degré supérieur d'oxydation, la destruc tion des deux sels aura lieu; la base oxydable s'emparer de l'oxygène appartenant à l'autre base, et le métal d cette dernière sera mis en liberté. C'est ainsi que les sel aurique et palladique sont toujours réduits par un s ferreux, les sels mercureux et mercurique par les se stanneux. L'altération peut avoir lieu aussi entre l'acid de l'un des sels et la base de l'autre, et cela parce qu dans un cas la base passe à un degré supérieur d'oxyd tion, aux dépens de l'oxygène, de l'acide, ou l'invers si la base peut céder à l'acide une certaine quanti d'oxygène.

Le chrômate potassique et un sel ferreux mis en co tact s'altèrent réciproquement. L'oxyde ferreux pa à l'état d'oxyde ferrique, et l'acide chrômique à l'é d'oxyde chrômique.

Un formiate alcalin et un sel mercurique ou argen que mis en présence, s'altèrent aussi réciproqueme L'oxyde mercurique ou l'oxyde argentique cédero leur oxygène à l'acide formique, et celui-ci sera tra formé en eau et en acide carbonique, en même tem que le métal de l'oxyde réduit sera mis en liberté.

CHAPITRE XII.

ACTION DES CORPS SIMPLES, A L'EXCEPTION DE L'OXYGÈNE SUR LES COMPOSÉS OXYDÉS BINAIRES DES PREMIER, DEUXIÈME ET TROISIÈME ORDRES.

236. En étudiant les combinaisons des corps entre eux, nous avons vu qu'ils ne jouissent pas au même degré du pouvoir de former des combinaisons : il y a même à cet égard des différences notables, et l'on peut s'en convaincre, en envisageant le nombre de composés possibles entre deux corps, le rôle qu'ils sont susceptibles de jouer ou enfin les conditions physiques qui sont indispensables à la combinaison de ces corps. D'après cela, on doit rencontrer des corps qui sont sans action sur un composé oxydé, soit parce qu'ils ne peuvent se combiner aux éléments isolés de ce composé oxydé, soit parce qu'ils ne peuvent disputer à l'oxygène le corps pour lequel ils ont d'ailleurs une grande tendance. On doit aussi trouver des corps capables de s'emparer d'une portion ou de la totalité de l'oxygène faisant partie du composé oxydé, et de ramener ainsi le composé oxydé à son radical simple ou composé. Enfin, on doit trouver encore d'autres corps qui sont sans action sur l'oxygène, du moins dans des circonstances déterminées, mais qui en exercent une sur le radical de l'oxyde. Alors les deux cas suivants ont lieu et peuvent être prévus : 1° ou ils s'emparent de la totalité du radical, et l'oxygène devient libre; 2° ou ils s'emparent seulement d'une certaine quantité du radical, et la quantité proportionnelle d'oxygène déplacé

s'unit avec la portion du composé oxydé qui n'a point subi d'altération, et fait ainsi passer ce composé oxydé à un degré supérieur d'oxydation.

D'autres corps enfin agissent simultanément sur le radical de l'oxyde et sur l'oxygène lui-même, et cela de telle sorte qu'il y a formation de deux nouveaux composés binaires, qui peuvent devenir libres ou se combiner entre eux, ou bien enfin l'un d'eux, se combinant avec une portion de l'oxyde qui n'a subi aucune décomposition, peut former une combinaison d'un ordre plus élevé. Les réactions entre les corps simples et les composés oxydés du premier ordre pourront, jusqu'à un certain point, nous servir à prévoir l'action de ces mêmes corps simples sur les composés oxydés d'un ordre plus élevé, si toutefois l'on ne perd pas de vue que l'instabilité d'un *composé du premier ordre diminue*, ou l'inverse, c'est-à-dire que sa stabilité augmente à mesure qu'il entre dans une combinaison d'un ordre plus élevé. C'est de cette manière que l'acide sulfurique est facilement décomposable par la chaleur, lorsqu'il est à l'état libre, tandis qu'en combinaison avec la potasse ou même avec une base moins forte que cette dernière, il peut résister à une température très-élevée. C'est aussi par une semblable raison que le sulfate mercurique, formé de deux éléments destructibles par la chaleur, *oxyde mercurique* et *acide sulfurique*, peut être chauffé à une température très-élevée, éprouver même la fusion sans se décomposer.

Quant aux composés qui naissent de l'action d'un corps simple sur un oxy-sel, on ne peut les généraliser; ils varient non-seulement avec les différents genres de sels, mais encore avec les conditions de température auxquelles on place les corps; car, comme on doit s'y attendre, la première action d'un corps simple a pour

ffet de ramener l'un des éléments du composé salin à es degrés d'oxydation inférieurs; en sorte qu'il faut enir compte de l'action que ces nouveaux corps peuènt exercer entre eux au moment où ils prennent aissance, et examiner comment ils se comportent à eur tour avec les corps simples en présence desquels ls se trouvent. Quoi qu'il en soit, l'action d'un corps simple sur un composé oxydé doit pouvoir se déduire, 1° de l'action qu'il exerce sur l'oxygène libre ou combiné; 2° de l'action qu'il exerce sur l'élément ou les éléments combinés avec l'oxygène; 3° et enfin de la connaissance des conditions d'existence des composés qui peuvent se former par suite de son union avec les éléments du composé oxydé.

Action du soufre, du sélénium et du tellure.

237. L'étude de l'action qu'exercent le sélénium et le tellure sur les composés oxydés étant à peine commencée, nous ne ferons mention ici que de l'action du soufre sur ces composés, en saisissant cependant toutes les occasions de faire remarquer l'analogie qui existe entre le sélénium, le tellure et le soufre.

Le soufre se combinant directement avec l'oxygène, comme nous l'avons établi § 25, et le produit de cette combinaison directe, faite à l'abri de toute influence, étant toujours de l'acide sulfureux, il en résulte que le soufre mis en contact avec un composé oxydé formé indirectement, décompose toujours ce dernier, et que du produit de cette réaction résulte du gaz sulfureux, à moins que dans les circonstances de l'opération il ne se trouve une base salifiable qui, par sa présence, puisse déterminer la formation de l'acide sulfurique. De son côté, le soufre peut agir sur le radical ou sur les radicaux des

composés ou bien seulement porter son action sur un composé oxydé inférieur ou supérieur à celui sur lequel on l'a d'abord fait agir. De là peuvent naître différents produits, desquels il sera fait mention quand nous nous occuperons de l'action du soufre sur les principales classes de composés.

Enfin, parmi les composés oxydés formés directement, il en est qui peuvent être décomposés par le soufre, et d'autres qui ne subissent aucune altération de la part de cet agent. Pour être mieux à même d'apprécier les divers produits qui prennent naissance par l'action du soufre sur les composés oxydés, nous en diviserons l'étude en deux parties : 1° action du soufre sur les *oxydes métalloïdiques* ; 2° action de ce même corps sur les *oxydés métalliques* et sur les sels.

238. *Sur les composés oxydés métalloïdiques.* Les acides sulfurique, hypo-sulfurique, sélénique, tellurique, chlorique, chloreux ou hypo-chloreux, hyper-chlorique, brômique, iodique, nitrique et arsénique étant le produit de la combinaison indirecte de radicaux simples ou composés, sont tous décomposés par le soufre, et le sont également par le sélénium et le tellure. Si l'action du soufre a lieu sans le contact d'une base salifiable, ou sans celui de l'eau, il y a constamment formation de gaz sulfureux. Il peut aussi y avoir production d'acide sulfureux par l'action du soufre en présence de l'eau, et cela quand la décomposition de l'oxyde se fait à une température supérieure à celle où l'acide sulfureux peut être tenu en dissolution dans l'eau ; dans le cas contraire, et lorsque la chaleur n'est point trop élevée pour favoriser le dégagement de l'acide sulfureux, celui-ci subit à son tour une nouvelle oxydation, et il y a production d'acide sulfurique. C'est par cette raison que les acides nitrique et chlori-

que produisent avec le soufre de l'acide sulfurique, tandis que l'acide sulfurique étant en contact avec le soufre, transforme ce dernier corps en gaz sulfureux. Le soufre, après avoir enlevé une certaine quantité d'oxygène à ces composés, les ramène à leurs degrés inférieurs d'oxydation ou même à leurs radicaux, avec lesquels il est capable de se combiner. La première action du soufre sur l'acide arsénique a pour effet d'enlever à ce dernier une portion de son oxygène et de le ramener à l'état d'acide arsénieux, en passant lui-même à l'état de gaz sulfureux; puis, par une action ultérieure, d'enlever l'oxygène de l'acide arsénieux et de le faire passer à l'état d'arsenic, lequel se combine alors avec une portion de soufre pour former du sulfide arsénieux.

Le soufre enlève aussi de l'oxygène aux oxydes nitreux et nitrique, et ce qui le prouve, c'est qu'on peut le faire brûler dans une atmosphère de ces gaz.

Les acides phosphorique, borique et silicique, composés formés directement, ainsi que l'eau et l'acide carbonique, n'éprouvent aucune altération de la part du soufre. Les oxydes phosphorique et les acides hypophosphoreux, phosphoreux et hypo-phosphorique, étant décomposables par la chaleur, doivent nécessairement éprouver une altération de la part du soufre, lequel peut former des combinaisons avec le phosphore.

239. *Sur les composés oxydés métalliques.* La plupart de ces composés sont destructibles par le soufre; le petit nombre de ceux qui résistent à son action sont particulièrement les oxydes appartenant à quelques groupes de métaux de la seconde section. Tels sont les oxydes yttrique, cérique, thorinique, titanique, chrômique, aluminique et glucinique. Quant aux composés qui sont altérés par le soufre, leur décomposition ne se fait point aux mêmes conditions physiques : elle peut avoir

lieu à des degrés qui diffèrent suivant que le composé est formé directement ou indirectement. Quant aux produits qui peuvent prendre naissance, ils sont variables, tant par la nature du radical, que par la quantité relative des principes constituants du composé oxydé. L'action la plus simple que l'on puisse observer est celle qui se passe entre le soufre et les oxydes, dont les radicaux simples ou composés ne forment point de combinaison avec le soufre, et il y a avec ces composés oxydés des cas de simple déplacement : le soufre s'empare d'une portion ou de la totalité de leur oxygène, et les fait passer à des degrés inférieurs d'oxydation; les acides chrômique et vanadique passent à des degrés inférieurs d'oxydation, et l'oxyde aurique passe à l'état métallique.

Le soufre agissant sur d'autres oxydes s'empare de l'oxygène, et passe à l'état d'acide sulfureux; le métal mis en liberté se combine avec le soufre pour former un sulfure. Exemple : en mettant en contact les oxydes argentique et mercurique avec du soufre, il y a formation de sulfure argentique et mercurique et production d'acide sulfureux. Lorsque le composé que l'on soumet à l'action du soufre est une base salifiable puissante, et qu'en outre le sulfate de cette base peut résister à une température un peu élevée, il y a toujours production d'une certaine quantité de sulfate et de sulfure. Cela s'explique ainsi : le soufre, décomposant d'abord 2 at. d'oxyde RO, se transforme en SO^2, et R^2, se combinant avec S^2, constitue un sulfure; mais $\ddot{S}$, faisant fonction de corps simple, agit à son tour sur un nouvel atome d'oxyde en s'emparant de son oxygène, pour former de l'acide sulfurique, lequel reste fixe par un atome de base, à moins que le sulfure qui a été produit ne puisse réagir sur le sulfate, ce qui s'observe dans quelques cas. En général, 4 at. de soufre réagissant

sur 4 at. d'un oxyde, base puissante, donnent des produits qui peuvent être représentés par l'équation ci-après :

$$^{1}\left.\begin{matrix} 4\,RO \\ 4\,S \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3\,SR = \text{ou 3 at. sulfure.} \\ RO + SO^3 \text{ ou 1 at. sulfate.} \end{matrix}\right.$$

(1) RO = *ox. métall.*

Enfin, il est encore des réactions bien moins nettes que celles-ci, c'est lorsque l'on fait agir le soufre sur des oxydes d'une réduction facile et jouant le rôle de bases faibles. Il y a alors production de sulfure et de gaz sulfureux. Le sulfure qui est produit se combine avec une portion de l'oxyde non altéré, pour former des composés connus sous le nom d'*oxy-sulfures*. C'est particulièrement l'oxyde antimonique qui présente ce caractère.

Quelques chimistes ont admis qu'à l'exception des oxydes alcalins, tous les oxydes sont transformés par le soufre en gaz sulfureux et en sulfures. D'après nos propres expériences, il nous semble que tous les oxydes dont le sulfate peut exister dans les conditions de température où le soufre agit sur l'oxyde, produisent constamment avec le soufre une certaine quantité de sulfate. C'est ainsi que, le sulfate plombique étant stable, l'oxyde plombique traité par le soufre fournit une certaine quantité de sulfate.

Dans ce que nous venons de dire de l'action du soufre sur les composés oxydés, nous avons supposé que les composés oxydés et le soufre lui-même étaient à l'abri du contact de l'eau. Lorsqu'au lieu de faire réagir ces corps à l'état anhydre, on les met en contact en présence de l'eau, les produits ne sont plus les mêmes; les oxydes potassique, sodique, barytique, strontique et calcique, qui, étant anhydres, sont transformés par le soufre, à l'aide de la chaleur, en sulfures et en sulfates,

passent sous l'influence de l'eau en bi-sulfures et en hypo-sulfites par l'action de ce même corps. C'est particulièrement l'oxyde calcique qui donne les produits les plus nets et les moins compliqués. Ils ne sont cependant point encore assez étudiés pour que l'on puisse donner une formule représentant exactement les phénomènes qui se passent dans cette réaction. Il est certain pourtant qu'il se produit des combinaisons qui n'ont point encore pu être isolées, et la preuve, c'est qu'en traitant ces dissolutions par un acide, il ne se dégage pas de trace de sulfide hydrique; mais il se dépose une grande quantité de soufre, lequel se dissout dans le bi-sulfide hydrique et se dépose avec ce dernier. En même temps il se développe une odeur particulière très-pénétrante, qui excite le larmoiement. Est-elle produite par le bi-sulfide hydrique ou tout autre corps?

240. *Sur les composés oxydés binaires des deuxième et troisième ordres ou sur les sels.* L'action du soufre sur les sels n'est qu'incomplétement étudiée, car il n'y a que quelques sels qui aient été soumis à son influence. Ils se trouvent particulièrement être ceux sur la décomposition desquels on ne pouvait élever aucun doute. Ainsi il était naturel qu'on pût démontrer par expérience la décomposition des nitrates, des chlorates, des hyperchlorates et des brômates, parce que les acides qui les constituent sont tous formés indirectement, et que d'ailleurs ils sont d'une décomposition facile par la chaleur, et qu'en outre un assez grand nombre de sulfates sont stables dans les circonstances mêmes où la réaction du soufre et des sels dont il vient d'être question peut avoir lieu.

Le chlorate potassique et le soufre réagissent l'un sur l'autre par l'effet d'un choc brusque ou d'une élévation de température. Le chlorate argentique et le soufre réa-

gissent violemment l'un sur l'autre par le plus léger choc, parce que dans ce dernier cas ce n'est pas seulement l'acide qui subit l'action du soufre, mais l'oxyde argentique lui-même, et cela d'une manière très-brusque.

Les produits formés par l'action du soufre sur les sels doivent nécessairement varier. Tantôt l'on obtient du gaz sulfureux et un sulfure, tantôt du gaz sulfureux et un oxyde, ou bien un sulfate seulement, ou enfin les produits de la désoxydation de l'un des principes constituants du sel, c'est-à-dire de l'acide.

En parlant de l'action des sels les uns sur les autres, nous avons signalé le rôle que jouent l'acide carbonique et l'eau dans les carbonates et les hydrates, et fait voir, par des expériences, que ces deux genres de sel agissent absolument comme si les oxydes étaient libres. Le rôle passif de l'acide carbonique et de l'eau, composés qui n'ont d'ailleurs aucune action sur le soufre, nous explique encore pourquoi tous les carbonates et les hydrates soumis à l'action du soufre, se comportent parfaitement comme si les bases étaient libres; conséquemment les phénomènes de décomposition qu'ils peuvent présenter se confondent avec ceux que l'on signale comme devant se produire entre un oxyde quelconque et le soufre, à cette différence près, qu'avec les carbonates et les hydrates on a, indépendamment des produits résultant de l'action du soufre sur un oxyde, une certaine quantité d'eau ou d'acide carbonique dégagé.

Il n'est pas supposable que les sels formés par des acides et des bases, qui isolément sont inattaquables par le soufre, soient altérés par le même agent. Mais quelle supposition pouvons-nous faire, lorsqu'il s'agit de l'action du soufre sur les sels, dont un ou deux des éléments sont attaqués par lui? L'oxyde potassique et

l'acide sulfurique sont l'un et l'autre altérés par le soufre (§§ 238 et 239). Cependant le sulfate potassique ne l'est point du tout, et peut même supporter l'action d'une température élevée en présence de ce corps combustible sans subir aucune altération de sa part.

La combinaison de l'acide sulfurique avec l'oxyde potassique donne, comme on le voit, de la fixité à ces deux composés; par conséquent l'acte de la combinaison doit imprimer de la stabilité aux composés dont un des éléments est déjà stable par lui-même. L'expérience nous démontre qu'à l'exception près des oxydes terreux et de quelques oxydes de la même section, tous sont décomposables par le soufre.

Cependant aucune expérience ne nous prouve que ces mêmes oxydes, qui isolés sont décomposables par le soufre, le soient encore en présence d'acides inattaquables par ce corps; tels que les acides silicique, borique et phosphorique. Nous croyons qu'il est du plus haut intérêt pour la philosophie de la chimie, ainsi que pour les applications de cette science, qu'on établisse, par des expériences rigoureuses, jusqu'à quel point l'action réductible et sulfurante du soufre s'étend sur un oxy-base en présence d'un acide, ou sur un acide en présence d'une base. Pour que des résultats de ce genre puissent vraiment offrir de l'intérêt pour la science, il faudrait qu'on précisât aussi exactement que possible le degré de température auquel la réaction a lieu et qu'on mît le même soin à fixer le degré de température auquel un sel se décompose, dans le cas où, par sa nature, il peut éprouver lui-même une décomposition par la chaleur. Les acides sulfurique et chrômique sont tous deux formés indirectement; mais combinés avec un même oxyde, la potasse par exemple, l'un des sels (le sulfate) en contact avec le soufre résiste à la plus haute

température, tandis que le chrômate en présence du même corps est décomposé en oxyde chrômique, avec formation de sulfure et de sulfate potassique.

Action des corps halogènes.

241. Comme, à peu d'exceptions près, l'action des corps halogènes sur les composés oxydés est la même, nous ne ferons mention que de celle du chlore, en signalant toutefois les exceptions qui existent pour le brôme et l'iode, ses analogues.

242. *Sur les composés oxydés métalloïdiques.* Le chlore, ne se combinant pas directement avec l'oxygène, ne doit point exercer d'action sur ce dernier corps engagé dans quelques combinaisons. Si donc le chlore agit sur un composé *oxydé métalloïdique*, ce ne peut être qu'en se combinant avec le composé lui-même, ou bien avec le radical de cet oxyde, ou bien enfin en agissant par voie indirecte, comme puissant agent oxydant, et cela parce que l'eau se trouve en présence d'un composé oxydé qui peut passer à un degré supérieur d'oxydation.

Le chlore est sans action sur les acides sulfurique, sélénique, tellurique, chlorique, hyper-chlorique, nitrique, phosphorique, arsénique, borique, silicique et carbonique. Il se combine directement avec l'oxyde carbonique, radical de l'acide carbonique, et constitue le composé $CO + Cl^2$, correspondant à $CO + O$, combinaison directe qui se fait dans des circonstances analogues à celles où l'oxyde carbonique se combine avec l'oxygène.

L'oxyde phosphorique et l'acide phosphoreux anhydre doivent être décomposés l'un et l'autre par le chlore, pour passer en partie à l'état d'acide phosphorique et en partie à celui de chloride phosphoreux ou phosphorique, suivant la quantité de chlore employée.

Le chlore, l'oxyde nitrique et l'acide arsénieux anhydres peuvent rester en présence sans éprouver d'altération. Sous l'influence de l'eau les choses se passent différemment : le chlore s'empare de l'hydrogène de ce dernier composé, et l'oxygène fait passer l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique, et l'oxyde nitrique à l'état de vapeur nitreuse.

$$Cl^4 + H^4O^2 + N^2O^2 = \begin{cases} Cl^4H^4 \\ N^2O^4 \end{cases}$$

$$Cl^4 + H^4O^2 + As^2O^3 = \begin{cases} Cl^4H^4 \\ As^2O^5 \end{cases}$$

243. *Sur les composés oxydés métalliques.* L'action du chlore sur les oxydes varie suivant que ces composés sont anhydres ou hydratés et que l'on fait agir sur eux le chlore sec ou humide. Si l'action a lieu sous l'influence de l'eau, une température plus ou moins élevée peut aussi changer la nature des produits (p. 84).

244. *Chlore et oxydes anhydres.* Il est un grand nombre d'oxydes qui, étant chauffés dans un tube de verre, ou mieux encore dans un tube de porcelaine, subissent une décomposition totale en présence d'un courant de chlore ; ce dernier se substitue à l'oxygène, lequel se dégage en laissant un chlorure pour résidu.

Tous les oxydes de la première section sont décomposés par le chlore, ainsi que les oxydes RO ou R^2O des autres sections. Ceux qui n'éprouvent aucune décomposition de la part du chlore sont particulièrement les oxydes terreux. Pourquoi ces oxydes, lesquels, comme nous l'avons déjà vu, n'éprouvent aucune altération de la part du soufre, peuvent-ils aussi résister à l'action du chlore, qui décompose cependant les oxydes barytique, strontique et calcique, dont les métaux ont une grande tendance pour l'oxygène? Nous pensons qu'on

doit en rechercher la cause dans l'état de combinaison du composé. Aussi, depuis longtemps dans nos cours, avons-nous insisté sur l'influence de la composition dans les différentes réactions d'un corps.

Dans le paragraphe précédent nous avons cité des exemples qui ne peuvent laisser aucun doute sur la stabilité qu'acquiert un composé binaire du deuxième ordre, à mesure qu'il s'engage dans une combinaison d'un ordre plus élevé.

Avant d'avoir isolé l'aluminium et le glucinium, on concluait que ces métaux devaient avoir pour l'oxygène une tendance infiniment plus grande que le potassium et le sodium qu'on avait pu mettre en liberté; car l'on disait : « Puisque par les agents que nous avons à notre disposition nous ne pouvons point décomposer les oxydes aluminique et glucinique, mais seulement les oxydes potassique, sodique et barytique, il faut que les métaux de ces premiers oxydes aient une bien plus grande affinité pour l'oxygène que n'en ont le potassium et le sodium. » L'expérience a suffisamment fait voir combien ce raisonnement était faux, en nous démontrant que l'aluminium et le glucinium isolés sont capables d'exister en présence de l'eau sans lui faire éprouver d'altération. Une chose qu'il faut remarquer en étudiant l'action du chlore sur les oxydes, c'est que les oxydes qui résistent à l'action de ce corps ont en général une composition exprimée par la formule R^2O^3; oxydes aluminique, glucinique, uranique, ferrique, manganique, chrômique, etc. Or, d'après ce que nous avons dit (p. 322), ces composés devraient être envisagés comme des composés binaires du deuxième ordre et à deux éléments, c'est-à-dire comme $RO + RO^2$. Alors il n'est pas plus étonnant qu'un composé salin de ce genre résiste à l'action du chlore que de voir le soufre sans

action sur le sulfate potassique, quand il peut détruire isolément les deux principes constituants de ce dernier sel. On voit par la comparaison que nous venons de faire, que l'action d'un corps ne peut être formulée qu'en connaissant toutes les modifications que lui fait éprouver la présence des corps qui lui sont étrangers.

Les oxydes qui par leur composition résistent à l'action du chlore, ne le peuvent plus en présence d'un corps capable de s'unir avec l'oxygène et qui n'a d'ailleurs aucune action directe sur le chlore; exemple, le carbone. Sous cette double influence tous les oxydes sont décomposés. Le charbon se combine avec l'oxygène pour former de l'oxyde carbonique, et le chlore se combine avec le métal pour former *un chloride* ou bien *un chlorure*.

245. *Chlore et oxydes hydratés.* Sous l'influence de l'eau, les produits sont autres que ceux que l'on obtient avec les oxydes anhydres. L'oxygène étant déplacé au lieu de devenir libre, se combine tantôt avec le chlore en présence duquel il se trouve pour former un oxacide, lequel reste toujours en combinaison avec une portion de la base, en donnant naissance à un sel, et tantôt l'oxygène déplacé porte son action sur la base, parce que celle-ci peut passer à un degré supérieur d'oxydation. C'est ainsi que de l'oxyde manganeux passe immédiatement à l'état de suroxyde manganique, en perdant la moitié du manganèse enlevé par le chlore, et c'est aussi de la même manière que l'oxyde cuivreux passe à l'état d'oxyde cuivrique, en cédant la moitié du cuivre au chlore. Enfin, les éléments de l'eau, si elle se trouve en contact, sont dissociés; le chlore se combine avec l'hydrogène, et l'oxygène porte son action sur le composé qui se trouve en présence. Les acides arsénieux et sulfureux sont instantanément transformés en acides

arsénique et sulfurique, par le chlore, l'iode et le brôme, parce qu'il y a formation d'un hydracide et oxydation des acides sulfureux et arsénieux. Lorsque le chlore agit sur un oxyde hydraté, et qu'il y a combinaison de chlore et d'oxygène, la nature de l'oxyde et les circonstances physiques de l'opération peuvent changer les produits, et c'est ce que nous avons eu occasion de faire remarquer (§ 32) en parlant des composés oxydés du chlore. Dans ces réactions, plus la température est élevée, et plus est grande la quantité d'oxygène qui se combine avec le chlore.

246. *Sur les sels.* L'action du chlore sur ces composés reste complétement à étudier. On sait qu'un grand nombre d'oxydes sont décomposés par le chlore, lorsqu'ils sont libres; mais on ignore si ces mêmes oxydes le sont encore à l'état salin. Ce que l'on connaît relativement à ce genre d'action, c'est que le chlore peut produire sur quelques sels des phénomènes d'oxydation indirecte, parce que la base ou l'acide peut passer à des degrés supérieurs d'oxydation. Les sels ferreux, stanneux, cuivreux et titaneux, sont tous altérés par le chlore, et cela par une raison bien simple : le chlore, enlevant une portion du métal de l'oxyde, fait prédominer l'oxygène, et l'oxyde passe à un degré supérieur d'oxydation.

Le chlore peut aussi altérer certains acides, en les faisant passer à un degré supérieur d'oxydation : tantôt il agit sur le radical de l'acide, tantôt sur l'hydrogène de l'eau qui se trouve en présence, en déplaçant une quantité proportionnelle d'oxygène, et tantôt il porte son action sur une portion de la base du sel, en en chassant une certaine quantité d'oxygène, lequel se combine avec l'acide.

Le chlore, en raison de l'insolubilité d'un de ses composés binaires, peut aussi altérer certains sels. Tous les

sels argentiques, par exemple, sont détruits par le chlore. Si l'acide n'est point altéré, l'argent est précipité à l'état de chlorure argentique insoluble, sans aucun dégagement de gaz et sans aucun autre produit apparent. Dans cette réaction, l'oxygène de l'oxyde argentique doit nécessairement devenir quelque chose. Eh bien! en examinant le liquide provenant d'une dissolution de nitrate argentique précipitée par le chlore, on trouve qu'il est décolorant, et qu'en outre il contient une certaine quantité d'acide chlorique; d'où l'on peut tirer la conséquence que, dans cette circonstance, l'oxyde argentique se comporte avec le chlore en présence de l'acide nitrique comme s'il était libre. Un travail qui nous ferait connaître les sels qui résistent à l'action du chlore, dans les différentes conditions physiques où l'on peut les placer, rendrait le plus grand service aux analystes, et par conséquent à la science elle-même.

Action du phosphore, de l'arsenic et du nitrogène.

247. Ainsi que nous l'avons vu (§ 51), quelques caractères rapprochent ces trois corps, quoiqu'il y ait plusieurs propriétés qui éloignent le nitrogène du phosphore et de l'arsenic. C'est en étudiant l'action de ces corps sur les composés oxydés que ces différences se font le mieux sentir.

Le nitrogène est considéré comme n'ayant aucune action sur les composés oxydés; l'on sait, au contraire, que le phosphore et l'arsenic ont sur ces composés une action assez grande. Le phosphore et l'arsenic, qui ont tant d'analogie entre eux, diffèrent cependant sous quelques rapports, moins, à la vérité, sous celui du mode d'action que par les produits qui peuvent résulter des altérations qu'ils font subir aux composés oxydés; ce

qui au reste peut être prévu par la connaissance des composés oxydés du phosphore et de l'arsenic, et par celle de la stabilité réciproque de ces corps.

248. *Sur les composés oxydés métalloïdiques.* Le phosphore et l'arsenic se comportent comme le soufre; en sorte que les acides sulfurique, sélénique, tellurique, chlorique, brômique, iodique, hyper-chlorique et hyper-iodique, nitrique, hypo-nitrique et arsénique, sont décomposés par le phosphore et l'arsenic, et par ces deux corps aussi ramenés à de moindres degrés d'oxydation. Les acides borique, silicique et carbonique n'éprouvent aucune altération, du moins lorsqu'ils sont à l'état libre. En combinaison, l'acide carbonique offre un exemple du contraire, et peut être décomposé par le phosphore et le carbone mis en liberté.

249. *Sur les composés oxydés métalliques anhydres.* Le phosphore et l'arsenic, en agissant sur les oxydes, tendent à passer à l'état salin. Le phosphore, ainsi que l'arsenic, en s'emparant d'une certaine quantité d'oxygène, passent, le premier à l'état d'acide phosphorique, et le second à celui d'acide arsénique, et restent l'un et l'autre en combinaison avec la portion de base qui n'a subi aucune altération, pour former en définitive un phosphate ou un arséniate. Le phosphore et l'arsenic, en enlevant de l'oxygène à l'oxyde, déplacent nécessairement une quantité proportionnelle de métal, et celui-ci se combinant également avec le phosphore et l'arsenic, donne pour résultat des composés binaires du premier ordre dont la stabilité n'est point la même. Puisque le phosphore et l'arsenic, en agissant sur un oxyde, tendent à former un phosphate et un phosphure, ou bien un arséniate ou un arséniure, on doit trouver des différences dans les produits, 1° parce que les arséniates ne sont point aussi stables sous l'influence de la chaleur

que le sont les phosphates; 2° parce que les arséniures sont d'une décomposition plus facile que les phosphures leurs correspondants, qui d'ailleurs ne jouissent point par eux-mêmes d'une parfaite stabilité. Conséquemment, le phosphore, en agissant sur un oxyde, produit un phosphate et un phosphure, et laisse rarement un métal pour résidu. L'arsenic, en agissant sur le même oxyde, produit rarement un arséniate, mais très-souvent un arséniure ou un métal pour résidu. Il est des oxydes qui résistent à l'action réductible de ces corps; ce sont les oxydes terreux $\overset{\cdots}{\mathrm{Al}}\,\overset{\cdots}{\mathrm{Gl}}$ qui, comme nous l'avons déjà vu, ne subissent aucune altération par le soufre, le sélinium et le tellure, non plus que par le chlore, le brôme et l'iode.

250. *Sur les composés oxydés en présence de l'eau.* Le phosphore et l'arsenic agissent particulièrement sur les oxydes alcalins, solubles dans l'eau. Il paraît que dans cette circonstance les éléments de l'eau se dissocient, et servent, l'un pour oxyder le phosphore et l'arsenic, l'autre pour hydrogéner ces deux mêmes corps; en sorte que l'on obtient un dégagement d'arséniure et de phosphure hydrique, et un oxy-sel, dont l'acide a pour radical le phosphore ou l'arsenic.

Les oxydes qui sont d'une réduction facile, tels que les oxydes des métaux précieux, paraissent tous de nature à pouvoir être réduits par l'arsenic et surtout par le phosphore. Dans ces réactions le métal est ordinairement mis en liberté.

251. *Sur les composés binaires du deuxième et troisième ordre et sur les sels.* L'arsenic, et particulièrement le phosphore, doivent avoir une action sur un grand nombre de sels, parce que l'oxyde, ou l'acide seulement, ou bien tous deux à la fois, sont attaquables. Mais quels sont ces sels? et quels sont les produits qui en résultent? C'est ce que l'expérience ne nous a point encore appris.

Bien que nous sachions que tous les sels constitués par des acides et des bases formés indirectement ou par des bases d'une réduction facile peuvent être décomposés, et que nous ne mettions pas non plus en doute qu'en faisant réagir le phosphore sur un sel, il y a production d'acide phosphorique, nous ignorons cependant quels sont les sels qui résistent à l'action du phosphore, et quels sont les produits qui peuvent naître par l'action de ce dernier agent et par celle de l'arsenic sur les sels.

En faisant passer de la vapeur de phosphore sur du carbonate sodique porté au rouge, M. Dulong a fait voir que le charbon devient libre et que le phosphore s'y substitue dans l'acide carbonique. C'est par cette expérience seule que l'on peut démontrer l'existence du carbone dans l'acide carbonique; elle fait voir en outre jusqu'à quel point les circonstances de l'opération peuvent changer les réactions; car, en partant de l'action du charbon sur les composés oxydés, l'on voit qu'il détruit l'acide phosphorique, s'empare de tout l'oxygène, et met en liberté le phosphore. C'est même sur cette réaction que repose le procédé pour l'extraction du phosphore, et cependant l'acide carbonique et même l'oxyde carbonique sont tous deux décomposés à leur tour par le phosphore en présence de la soude.

Action du carbone et de l'hydrogène.

252. Ces deux corps présentent dans leur manière d'agir de nombreux points de ressemblance qui les distinguent parfaitement des autres corps simples.

Les corps amphydes et haloïdes, ainsi que le phosphore et l'arsenic, nous ont tous offert, en réagissant sur les oxydes, des phénomènes dans lesquels l'oxygène,

venant à disparaître, se trouve, à peu d'exceptions près, remplacé par l'un ou l'autre de ces corps. Eh bien! le carbone, et surtout l'hydrogène, ne présentent que très-rarement des phénomènes semblables, parce qu'ils ne jouent qu'accidentellement le rôle de corps (—).

253. *Sur les composés oxydés métalloïdiques.* Le carbone et l'hydrogène en contact avec les oxydes métalloïdiques les décomposent tous, à l'exception des acides borique et silicique, qui paraissent ne céder que difficilement leur oxygène à ces deux corps. Les produits qui résultent de ces réactions sont pour l'acide sulfurique et l'hydrogène, de l'eau et de l'acide sulfureux; pour l'acide sulfurique et le charbon, de l'acide carbonique et du gaz sulfureux, dans le rapport de $4\ddot{S}:2\ddot{C}$. A une température élevée, l'acide sulfureux éprouve à son tour une nouvelle décomposition, de laquelle résulte du soufre et de l'eau, ou de l'oxyde carbonique et du sulfide carbonique gazeux.

Les acides sélénique, tellurique et arsénique sont d'abord ramenés par le charbon ou par l'hydrogène à leurs acides en *eux*, et ces derniers le sont à leur tour aux radicaux mêmes qui leur ont donné naissance. Si les circonstances sont favorables, à mesure que ces acides se trouvent en contact avec le charbon ou l'hydrogène, il y a d'abord oxydation aux dépens de l'oxygène constituant les acides en *ique*. Or, ces derniers acides étant envisagés comme le produit de la combinaison de radicaux composés avec l'oxygène, c'est-à-dire comme $(As^2O^3) + O^2$ $(\ddot{S}) + O$, $TeO^2 + O$, il est évident que l'action du carbone ou de l'hydrogène sur l'oxygène du radical composé ne peut s'effectuer qu'autant que l'oxygène qui se trouve en dehors aura été brûlé. Si ces radicaux sont volatils, la chaleur développée pour effectuer la réaction les volatilise et les

soustrait à l'action des corps réducteurs. Voilà, pour le dire en passant, pourquoi l'on ne peut réduire immédiatement l'acide arsénique en arsenic métallique, par l'hydrogène et le charbon, en faisant réagir ces corps dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, et pourquoi aussi l'on obtient toujours en échange de l'acide arsénieux. Pour réussir à obtenir l'arsenic métallique, il faut faire passer la vapeur d'acide arsénieux, qui se dégage en premier lieu, au travers d'un tube très-étroit, s'il s'agit de l'action de l'hydrogène, ou sur une couche de charbon porté au rouge obscur, si c'est ce dernier corps que l'on fait agir sur l'acide arsénique.

Le charbon et l'hydrogène exercent sur les acides des corps halogènes une action qui n'a pas encore été étudiée de manière à pouvoir préciser exactement les produits qui prennent naissance. Quant à l'action du charbon et de l'hydrogène sur l'acide nitrique, elle consiste presque toujours à le ramener à l'état de vapeur nitreuse. Il est cependant des circonstances dans lesquelles la réduction de l'acide nitrique est poussée plus loin, puisque l'on peut obtenir de l'oxyde nitrique et nitreux, et même du nitrogène. Dans le dernier cas, si les conditions sont favorables, on voit quelquefois l'hydrogène, ainsi que le carbone, se combiner avec le nitrogène qui est mis en liberté, et de l'ammoniaque, $H^6 N^2$, ou du cyanogène, $C^2 N^2$, prendre naissance.

Les composés oxydés du phosphore sont tous décomposés par le carbone ou par l'hydrogène, et le phosphore est mis à nu.

Le carbone et l'hydrogène ramènent, l'un et l'autre, l'acide carbonique à son radical (l'oxyde carbonique). Le carbone, agissant sur l'acide carbonique, double le volume de ce dernier gaz, en le transformant en oxyde carbonique. L'hydrogène, en lui faisant subir le même

mode de décomposition, ne change pas le volume du gaz.

La réduction des acides silicique et borique par le carbone et l'hydrogène est encore douteuse; par conséquent nous n'avons pas à nous en occuper maintenant.

254. *Sur les composés oxydés métalliques.* Tous les composés oxydés, excepté les oxydes barytique, strontique, calcique, lithique, magnésique, glucinique, aluminique, thorique, zirconique, sont réduits par le carbone et l'hydrogène. Il y a formation d'eau lorsqu'il s'agit de l'action de l'hydrogène, et formation d'*oxyde* carbonique ou d'*acide* carbonique quand il s'agit de celle du carbone. Il y a en outre un métal pour résidu; quelquefois, mais rarement, un carbure : ce n'est guère que le fer qui offre ce dernier caractère. Quelquefois aussi le composé oxydé est seulement ramené par le carbone ou l'hydrogène à un moindre degré d'oxydation; mais si le nouveau composé est une base puissante, il pourra retenir l'acide carbonique ou l'eau, et cela de manière à constituer un hydrate ou un carbonate, pourvu toutefois que ces composés salins puissent exister dans les conditions de température où la réaction a lieu [1].

Toutes les fois que l'on traite un oxyde RO, réductible par le charbon, et dont le métal décompose l'eau, il y a formation d'oxyde carbonique, et le métal est mis en liberté. Quand au contraire il s'agit de la réduction d'un oxyde ayant la formule R^2O^3, RO^2, ou d'un oxyde dont le métal ne décompose point l'eau, il y a constamment formation d'acide carbonique. D'après cela on s'explique pourquoi l'oxyde zincique traité par le charbon donne de l'oxyde carbonique et du zinc, tandis que l'oxyde cuivrique fournit toujours de l'acide

[1] Voyez *Action de la chaleur sur les carbonates et les hydrates.*

rbonique pur et du cuivre métallique. En général on eut dire que toutes les fois que la réduction d'un xyde se fait à une température inférieure à celle où le nétal peut agir sur l'acide carbonique, il y a formaion de ce dernier composé, parce que le premier degré l'oxydation du carbone étant l'oxyde carbonique, corps qui joue absolument le même rôle que l'hydrogène, on ne peut pas admettre sa formation par l'action de 1 at. de carbone sur 1 at. d'oxygène, sans reconnaître qu'incontinent après, cet oxyde carbonique n'enlève à une nouvelle quantité d'oxyde 1 at. d'oxygène, qui lui manque pour se transformer en acide carbonique.

On a publié dernièrement, comme une chose nouvelle, que la réduction des oxydes a lieu par l'oxyde carbonique. Il y a nombre d'années que ce fait est connu; et depuis plus de cinq ans que le cours de chimie de la Faculté des sciences de Strasbourg m'est confié, je ne crois pas avoir laissé passer l'occasion de faire remarquer l'analogie de l'hydrogène avec l'oxyde carbonique, et même de montrer par de nombreuses expériences combien ressortent ces caractères de ressemblance entre ces deux corps, soit que l'on étudie comparativement la réduction des oxydes par l'hydrogène et par l'oxyde carbonique, soit que l'on examine l'action des métaux sur l'acide carbonique comparativement à celle que ces corps exercent sur l'eau.

255. *Sur les composés binaires du deuxième ordre.* L'action du carbone et de l'hydrogène sur les oxy-sels est sans contredit celle qui a été le mieux étudiée. Ces deux corps formant des combinaisons directes avec l'oxygène, dont les produits sont gazeux ou gazéifiables (acide carbonique, oxyde carbonique et eau), on conçoit facilement la tendance qu'ils peuvent avoir à dissocier les éléments d'un sel, et cela d'autant mieux

qu'ils réduisent un grand nombre de composés binaires du premier ordre, ainsi que nous l'avons constaté un peu plus haut. Ne perdons pas non plus de vue que l'hydrogène et le charbon ne forment que rarement des combinaisons avec les radicaux (+), et que, exerçant toute leur action sur l'oxygène d'un oxy-sel, les radicaux de ces derniers peuvent être mis en liberté et se combiner ensemble.

256. *Sur les sulfates, séléniates et tellurates.* Il y a peu de temps encore que l'on admettait que les sulfates soumis à l'action du carbone ou de l'hydrogène ne subissaient que deux ou tout au plus trois genres d'altérations; qu'ainsi les sulfates formés par les oxydes irréductibles de la seconde section étaient transformés en gaz sulfureux, en eau ou acide carbonique laissant un oxyde pour résidu :

$$\left.\begin{matrix}\dddot{Al}\,\dddot{S}^3\\ H^6\end{matrix}\right\} = \dddot{Al} + H^6O^3 + 3\ddot{S}$$

$$\left.\begin{matrix}2\,Al\,\dddot{S}^3\\ C^3\end{matrix}\right\} = 2\dddot{Al} + C^3O^6 + 6\ddot{S}$$

et que les sulfates formés par tous les autres oxydes étaient toujours transformés en eau ou en oxyde carbonique, ou en acide carbonique et en sulfure métallique, ou bien enfin en métal et en soufre, quand ce genre de composé ne peut exister dans les circonstances de l'opération :

$$\left.\begin{matrix}\dot{R}\,\dddot{S}\\ C^4\\ \text{ou } H^8\end{matrix}\right\} \begin{matrix}C^4O^4 = \text{oxyde carbonique}\\ = \text{ou } H^8O^4\\ \text{et } S\,R \text{ sulfure pour résidu.}\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}\dot{R}\,\dddot{S}\\ C^2\end{matrix}\right\} \begin{matrix}C^2O^4 \text{ acide carbonique}\\ S\;\;R \text{ sulfure pour résidu.}\end{matrix}$$

Dans les cas rares où le sulfure ne peut exister, les éléments deviennent libres. Exemple, *sulfure d'or*.

Les expériences de M. Berthier, et surtout celles de M. Gay-Lussac, ont eu pour résultat de faire voir que les choses ne se passent pas toujours d'une manière aussi simple; et par des opérations directes, le dernier de ces chimistes a prouvé que les produits de cette réaction peuvent être très-variables, suivant que l'on fait agir le carbone sur les sulfates à une haute ou à une basse température.

D'après cela, en soumettant à l'action d'une température brusquement élevée un mélange de carbone et de sulfate zincique ou de charbon et de sulfate cuivrique, l'on obtient dans l'un et l'autre cas du sulfure métallique avec dégagement d'oxyde carbonique lorsqu'il s'agit de sulfate zincique, et d'acide carbonique lorsqu'on fait usage de sulfate cuivrique. M. Gay-Lussac a ensuite fait voir que, lorsque l'on chauffe lentement ces mêmes mélanges jusqu'au point où la réaction est déterminée, et en maintenant l'expérience à ce degré de chaleur, ces deux mêmes sulfates fournissent des produits essentiellement différents : qu'avec le sulfate zincique on obtient de l'oxyde zincique pour résidu et de l'acide sulfureux et carbonique dans le rapport de 2 : 1 ; qu'avec le sulfate cuivrique on obtient du cuivre métallique et des volumes égaux d'acide carbonique et d'acide sulfureux.

Les résultats obtenus par M. Gay-Lussac prouvent évidemment en faveur de la manière dont nous envisageons les combinaisons en général. D'après cette opinion, les produits que l'on obtient par l'action du charbon sur un sulfate ne résulteraient nullement de la réduction de ces sels, mais bien de celle d'un corps dérivé d'un sulfate, composé qui prendrait naissance

par l'action du gaz sulfureux sur l'oxyde. Du point de vue où nous nous sommes placés, un sulfate composé binaire du deuxième ordre est formé par deux éléments déjà composés, dont l'un a pour radical un corps simple et l'autre un corps composé — $(\ddot{S} \mp O) + (\dot{R}O)$. L'acide sulfurique est représenté comme une combinaison d'acide sulfureux et d'oxygène; l'oxyde comme une combinaison de 2 R + O ou de R + O. Or, le charbon venant à agir sur un sulfate, il est évident que son action ne peut se porter que sur l'oxygène, mais tantôt en réduisant premièrement la base et l'acide ensuite, tantôt en réduisant simultanément la base et l'acide, et tantôt enfin en réduisant d'abord l'acide et après lui la base. Dans le premier cas, quelles que soient les conditions, il y a réduction de l'oxyde et de l'acide, comme si l'un et l'autre étaient libres. Conséquemment le métal est mis en liberté, et il y a dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux. Dans le troisième cas, qui est celui où le charbon porte d'abord son action sur l'acide sulfurique, en le faisant passer à l'état d'acide sulfureux, il y a à examiner quelle est l'action que ce radical composé peut exercer sur l'oxyde du sulfate dans les circonstances mêmes où il devient libre, et deux cas peuvent se présenter : 1° L'acide sulfureux devenant libre par la décomposition de l'acide sulfurique au moyen du charbon, ne peut, dans cette occasion, se trouver en présence de l'oxyde du sulfate sans réagir sur lui et sans former une combinaison; exemples, les sulfates alcalins. 2° L'acide sulfureux devenant libre par la décomposition de l'acide sulfurique, peut, selon les conditions de température, agir sur l'oxyde du sulfate ou être sans action sur lui. Si les conditions de température sont telles que l'acide sulfureux soit sans action sur l'oxyde, celui-ci reste pour résidu ou est réduit à

son tour s'il est de nature à l'être. Si au contraire les conditions de température sont favorables à l'action de l'acide sulfureux sur la base du sulfate, il y a formation d'un composé, lequel résiste par lui-même à l'action d'une très-haute température, et est transformé en sulfure par l'action du charbon. Quant au cas où il y a réduction simultanée de l'acide et de la base, il rentre absolument dans celui que nous venons d'étudier. A une température même très-basse, les oxydes alcalins et l'oxyde plombique absorbent l'acide sulfureux, et forment des produits qui sont fixes à une haute température. Les sulfates de ces bases doivent produire des sulfures par l'action que le charbon exerce sur eux, et c'est en effet ce qui a toujours lieu.

A une température rouge sombre pour l'oxyde cuivrique, et rouge seulement pour l'oxyde zincique, l'acide sulfureux réagit sur ces oxydes et forme des composés stables; d'où il suit que les sulfates zincique et cuivrique mélangés avec du charbon et portés brusquement aux degrés de chaleur indiqués, doivent donner naissance à des sulfures, parce que dans ces conditions de température l'acide sulfureux, ne pouvant devenir libre, se combine avec l'oxyde en présence duquel il se trouve. Le composé qui en résulte par une action ultérieure du charbon, passe à l'état de sulfure.

Lorsque ces mêmes sulfates, mélangés avec du charbon, sont chauffés lentement jusqu'au point où la décomposition commence à s'opérer, l'acide sulfureux qui prend naissance est mis en liberté. Le sulfate cuivrique donne du cuivre métallique pour résidu, parce que son oxyde se réduit à un degré de chaleur voisin de celui où l'acide sulfurique est réduit dans les mêmes circonstances. Le sulfate zincique, au contraire, peut fournir pour résidu de l'oxyde zincique ou du zinc. Si, après avoir

opéré la réduction de l'acide sulfurique et expulsé tout l'acide sulfureux, on porte le mélange à une température suffisante pour que la décomposition de l'oxyde zincique puisse avoir lieu, on obtient du zinc métallique. On n'obtiendrait au contraire que de l'oxyde zincique, si l'on restait dans les conditions de température où la réduction de l'acide sulfurique a eu lieu, parce qu'il existe une grande différence entre les degrés de température auxquels se réduisent l'acide sulfurique et l'oxyde zincique, lorsque ces deux corps se trouvent combinés ensemble. Les sulfates dont les oxydes se réduisent avec une extrême facilité, doivent, quelles que soient les conditions de température, donner naissance à un métal et à du gaz sulfureux et carbonique, et c'est précisément ce qui a lieu avec les sulfates argentique et mercurique.

M. Gay-Lussac explique d'une autre manière la différence de résultat que produit une chaleur plus ou moins intense sur un mélange de sulfate et de charbon, et voici ce qu'il en dit[1] : « Si la chaleur se propageait rapidement dans le mélange de sulfate de cuivre et de carbone, il paraîtrait indifférent de les chauffer modérément ou fortement ; le résultat serait le même. Pour arriver en effet à une chaleur intense, il faut passer par une chaleur plus faible, celle qui a donné du cuivre métallique et des volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique ; conséquemment, le mélange de sulfate de cuivre et de carbone étant intime, la réaction serait complétée en un instant, tout le soufre se serait dégagé sous forme d'acide sulfureux et une chaleur plus intense ne trouverait plus rien à produire. Mais comme la chaleur, quoique intense, ne pénètre que lentement le mélange et successivement d'une couche à l'autre,

[1] *Annales de physique et de chimie*, t. LXIII, p. 437 et 438.

il arrive que la première couche, la plus extérieure, est décomposée, que les suivantes ne le sont pas encore. Quand la seconde couche arrive à la température de décomposition, la première l'a déjà outre-passée; le gaz sulfureux que produit la seconde, rencontrant du cuivre métallique et du carbone à une température plus élevée, se décompose par la double affinité du soufre pour le cuivre et de l'oxygène pour le carbone; le sulfate se décompose ainsi successivement de couche en couche et passe à l'état de sulfure ou de sous-sulfure. »

Nous pensons que M. Gay-Lussac eût modifié sa manière de voir, s'il avait tenu compte de l'action qu'exerce l'acide sulfureux sur l'oxyde; car, si, comme il l'admet, la formation du sulfure dans la réduction d'un sulfate par le charbon était subordonnée à la décomposition du gaz sulfureux par le métal et le charbon, il faudrait de toute nécessité qu'il y eût dans tous les cas dégagement d'une certaine quantité d'acide sulfureux, puisque ce ne serait que par l'action de ce dernier acide et celle du charbon que l'acide sulfureux, provenant de la décomposition d'une couche de mélange plus éloignée du foyer de chaleur, serait décomposé et transformé en gaz carbonique et en sulfure. Or, cela n'a évidemment point lieu avec les sulfates alcalins et le sulfate plombique, qui passent entièrement tous deux à l'état de sulfure sans perdre de soufre.

Quelques sulfates, et notamment le sulfate plombique, peuvent éprouver des décompositions de la part du charbon, dont les produits varient, non pas seulement d'après les degrés de chaleur auxquels on soumet les mélanges, mais bien encore par les proportions de charbon employées. Dans ce que nous avons dit plus haut, nous avons toujours supposé le charbon en quantité suffisante pour enlever tout l'oxygène du sulfate,

tant celui appartenant à l'acide que celui qui appartient à la base. Au contraire, dans les phénomènes que nous allons étudier, la quantité de charbon est insuffisante, et dès lors il y a nécessairement une certaine quantité de sulfate qui n'éprouve aucune action de la part du charbon ; ce sulfate peut en exercer une sur le sulfure qui s'est formé. Que l'on admette, par exemple, que 1 éq. de sulfure plombique se trouve mélangé intimement avec 1 éq. de sulfate plombique, et que le mélange soit porté à une température suffisamment élevée, ces deux composés se détruiront réciproquement, et de $\dddot{S}\dot{P}b + SPb$

on obtiendra $\begin{cases} S^2O^4 \text{ ou 4 vol. gaz sulfureux,} \\ Pb^2 \text{ ou 2 éq. de plomb métallique.} \end{cases}$

Qu'on ait, au contraire, 3 éq. de sulfate plombique $3\dddot{S}\dot{P}b$ et 1 éq. de sulfure PbS, on obtiendra pour résidu d'une calcination :

4 éq. d'oxyde plombique. . . $4\dot{P}b$
4 éq. d'acide sulfureux. . . . . $4\ddot{S}$

Il est évident d'après cela qu'en chauffant 2 éq. de sulfate plombique $2\dddot{S}\dot{P}b$ avec 2 éq. de charbon, 1 éq. de sulfate perdant ses 4 vol. d'oxygène, doit être transformé en sulfure PbS; en sorte que les 4 vol. C^2O^4 étant dégagés, on aura en présence $SPb + \dddot{S}\dot{P}b$, lesquels, réagissant les uns sur les autres, produisent à leur tour du gaz sulfureux et du plomb métallique. Si, au lieu de ces proportions de charbon et de sulfate, l'on emploie 4 éq. de sulfate plombique, $4\dddot{S}\dot{P}b$, pour 2 éq. de charbon, il y aura 1 éq. de sulfate réduit et 1 éq. de sulfure plombique formé ; il ne restera donc plus en présence que $\begin{Bmatrix} \text{1 éq. sulfure,} \\ \text{3 éq. sulfate.} \end{Bmatrix}$ Mais ces deux composés ne pouvant rester en contact, se détruisent mutuelle-

ment, et les proportions dans lesquelles ils se trouvent sont telles qu'ils se transforment en gaz sulfureux et en oxyde, lequel reste pour résidu.

Il est encore d'autres particularités que nous ne pouvons passer sous silence. Ainsi le sulfate ferreux se décompose par le charbon, en donnant pour résidu de l'oxyde ferrique; c'est parce que le premier effet de la chaleur est d'oxyder la base aux dépens de l'oxygène de l'oxyde, et qu'ensuite la réduction s'effectue comme s'il s'agissait du sulfate ferrique.

257. *Sur les chlorates, brômates et iodates.* Tous ces sels, sans exception, sont décomposés par le carbone et par l'hydrogène; mais tantôt leur décomposition porte sur l'acide seulement, et tantôt, lorsque la base est d'une réduction facile, elle se fait simultanément sur la base et sur l'acide. Ces genres de sels cèdent si facilement leur oxygène au carbone et à l'hydrogène, qu'il suffit souvent d'un léger choc pour en déterminer la décomposition. Ce sont particulièrement les mélanges de chlorates potassique et argentique avec le charbon qui se décomposent spontanément par le choc. Les mêmes sels avec une matière organique, riche en charbon et en hydrogène, détonnent avec la plus grande facilité, et voilà pourquoi les produits de leur décomposition n'ont pu être bien étudiés.

258. *Sur les phosphates et les arséniates.* L'action du carbone et de l'hydrogène sur ces deux genres de sels n'est point la même; ce qu'il était aisé à prévoir, puisque les acides qui les constituent ne prennent pas naissance dans des circonstances semblables, l'un se formant directement et l'autre indirectement. Comme il importe de ne pas les confondre, commençons par étudier l'action que le carbone et l'hydrogène exercent sur les phosphates.

Les combinaisons de l'acide phosphorique avec les bases ne se comportent pas toutes de la même manière avec le charbon et l'hydrogène : l'action de ces deux derniers corps sur les phosphates varie suivant que la base de ces sels est facilement réductible, qu'elle est irréductible ou d'une réduction extrêmement difficile, ou bien enfin suivant que la base ou l'acide domine dans le sel. Ainsi verrons-nous tous les phosphates acides, les phosphates neutres se décomposer par le charbon et par l'hydrogène, et produire de l'eau ou de l'oxyde carbonique et du phosphore, en même temps que l'on obtiendra pour résidu un phosphate basique.

En faisant usage de phosphate à base irréductible ou difficilement réductible, ce phosphate n'éprouve aucune altération. Il est transformé en phosphure métallique, si l'oxyde appartient au nombre de ceux qui se réduisent facilement; conséquemment les seuls phosphates qui résistent à l'action du carbone et de l'hydrogène sont les phosphates *basiques*, formés par les oxydes alcalins ou terreux. On voit encore ici l'influence de la combinaison sur les propriétés des composés, et la raison qui fait employer le bi-phosphate calcique pour opérer l'extraction du phosphore. L'on comprend aussi pourquoi il y a des fabricants de phosphore qui ajoutent au mélange de bi-phosphate et de charbon une certaine quantité d'acide silicique, pour obtenir une plus grande quantité de phosphore.

Les arséniates, avons-nous dit, se comportent autrement que les phosphates en présence du charbon et de l'hydrogène. En effet, tous les arséniates sont détruits sous l'influence de ces deux agents. L'acide arsénique étant le produit de la combinaison indirecte de l'acide arsénieux avec l'oxygène, sa décomposition est plus facile que celle de l'acide phosphorique. Les pro-

duits qui prennent naissance peuvent être prévus, si l'on tient compte de la constitution moléculaire de l'acide arsénique, car il est évident que la première action de ces corps doit avoir pour effet de ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux. Or, comme les arsénites ont peu de stabilité en présence de la chaleur, il doit se dégager de l'acide arsénieux, à moins que ce composé ne rencontre, à une température convenable, une certaine quantité de charbon ; car alors il passe à l'état d'arsenic métallique, en perdant tout son oxygène. Dans ce que nous venons de dire, nous n'avons pas admis la réduction de l'oxyde qui se trouve en présence. Quand elle a lieu, il y a à examiner si la température est supérieure ou inférieure à celle où l'acide arsénieux est réduit. Dans le premier cas il y a formation d'arséniure; dans le second, dégagement d'arsenic, et le métal reste pour résidu ou tout au plus associé à une faible quantité d'arsenic.

Les phosphites soumis à l'action du charbon présentent deux ordres de phénomènes : le premier est dépendant de l'action que la chaleur elle-même exerce sur eux; le second tient plus particulièrement à la présence du charbon. Si l'on chauffe un phosphite mélangé avec du charbon, le premier effet de la chaleur sera de faire passer le phosphite à l'état de phosphate, par l'expulsion d'une certaine quantité de phosphore; et à partir de ce point, l'on ne peut que se référer à ce qui a été dit au sujet de l'action du charbon sur les phosphates.

Il nous semble même probable que le dégagement de phosphore que l'on obtient en chauffant un phosphate avec du charbon, est dû à la décomposition de l'acide phosphoreux, lequel prend naissance par la réduction de l'acide phosphorique; car nous ne pou-

vons admettre la réduction complète d'un composé sans reconnaître aussi qu'il doit passer lui-même par les composés inférieurs qui lui ont donné naissance.

Les arsénites peuvent être réduits en arsenic et métal ou en arséniure, suivant le degré de température où la réduction de l'acide et de l'oxyde s'opère, ainsi que suivant celui où l'arsénite cesse d'exister par l'effet de la chaleur.

259. *Sur les nitrates.* Tous sont décomposés par le charbon et l'hydrogène. C'est à cette propriété que sont dus les effets de la poudre. Mais quels sont les produits qui prennent naissance dans ces réactions? C'est ce qui n'a point pu être déterminé d'une manière rigoureuse. Ils doivent varier suivant les proportions respectives de nitrates et de matières combustibles, et suivant que le mélange est chauffé brusquement ou qu'il est porté progressivement à une température de plus en plus élevée, comme l'a fait M. Dulong. Ils peuvent varier encore suivant que, dans les mêmes circonstances, la base est ou n'est pas réductible, et, dans ce dernier cas, suivant qu'elle est capable de se combiner avec l'eau ou l'acide carbonique, qui peuvent alors se former. Les réactions qui se passent sont de nature très-complexes; car le premier effet du charbon et de l'hydrogène a toujours lieu, en ramenant l'acide nitrique à l'état de N^2O^4. Ce composé étant de nature à rester en présence de la base, et étant capable de réagir sur le charbon, il y a une action secondaire à laquelle en succède une autre, et ainsi de suite, en passant par tous les composés oxydés du nitrogène inférieurs à l'acide nitrique, et qu'il serait bien important d'étudier et de connaître.

260. *Sur les borates et les silicates.* La décomposition des borates et des silicates par le charbon et l'hydrogène ne doit guère avoir lieu que par l'action que ces corps

exercent sur les bases de ces sels, car leurs acides résistent à l'action du charbon et de l'hydrogène. Quant à la réduction qui peut s'opérer sur les oxydes, l'expérience ne nous a pas encore appris quels sont tous les oxydes qui peuvent être réduits, quoique sous l'influence des acides borique et silicique.

261. *Sur les carbonates et les hydrates.* Ce que nous avons dit (§ 234) du rôle passif que jouent l'acide carbonique et l'eau en présence des oxydes, nous dispense en quelque sorte de traiter encore maintenant de l'action qu'exercent le charbon et l'hydrogène sur les carbonates et les hydrates; car, à cela près des produits qui peuvent naître de l'action du charbon et de l'hydrogène sur l'acide carbonique ou de celle du premier de ces corps sur l'eau, le charbon et l'hydrogène se comportent avec les hydrates et les carbonates comme si leurs oxydes étaient libres.

262. *Sur les oxy-sels formés par les acides métalliques.* Ils doivent tous, sans exception, être décomposés par l'hydrogène et le charbon. Quant à la nature des produits qui pourront prendre naissance, il faut étudier comment se réduisent les éléments isolés de ces composés.

Les acides chrômique et manganique sont facilement ramenés à un degré inférieur d'oxydation, mais difficilement à leurs radicaux. L'acide antimonique est au contraire facilement ramené à son radical, l'*antimoine*, et peut ainsi donner naissance à des antimoniures, tandis que l'on ne connaît pas encore de chrômures. Conséquemment, en tenant compte des produits qui peuvent naître de l'action du charbon et de l'hydrogène sur les éléments d'un de ces sels, c'est-à-dire sur son acide et sa base, et en tenant compte aussi de l'action qui peut s'exercer entre les radicaux mis en liberté, il

est toujours facile de se faire une idée juste des phénomènes qui se passent; néanmoins, je le répète, ce genre d'action reste encore en partie à étudier.

263. *Action du bore et du silicium.* L'action que le bore et le silicium exercent sur les composés oxydés du premier et du deuxième ordre n'est point connue; mais elle est concevable si l'on songe à l'énergie avec laquelle ils retiennent tous deux l'oxygène qui y est combiné, circonstance qui permet d'admettre qu'ils doivent produire un grand nombre de décompositions.

Action des métaux sur les composés oxydés.

264. Si les composés oxydés métalloïdes faisaient tous fonction d'acide, si ceux-ci existaient tous à l'état anhydre, si l'eau enfin n'avait aucune participation aux phénomènes qui se produisent dans leur contact avec les métaux, il nous serait facile de généraliser cette action. Dans la destruction d'un de ces composés par un métal, nous aurions simplement à examiner si le métal en s'oxydant donne naissance à une base ou s'il produit un acide, et deux cas pourraient se présenter: dans le premier, une portion de l'acide, en cédant au métal de son oxygène, serait ramené à son radical composé, et le métal oxydé s'unirait avec la portion d'oxyde qui n'aurait subi aucune décomposition pour former un sel; dans le second cas, l'acide serait détruit en totalité, et le métal oxydé resterait libre. Mais, comme l'eau apporte de grands changements dans les produits de ces réactions, changements qui sont tels qu'avec de l'acide sulfurique, du zinc et de l'eau, on obtient de l'hydrogène et du sulfate zincique, tandis qu'avec l'acide sulfurique concentré et du zinc on obtient de l'acide sulfureux et du sulfate zincique, il faut nécessairement

ue l'on examine préalablement et d'une manière toute
rticulière l'action des métaux sur l'eau.

265. *Action des métaux sur l'eau.* L'action des mé-
x sur l'eau a présenté à M. Thénard un caractère
s-important pour la classification des métaux[1]. Il a
nstaté, par des expériences rigoureuses, qu'un certain
mbre de métaux sont sans action sur l'eau, même
degré de chaleur le plus intense, et que d'autres au
ntraire la décomposent, mais à des degrés de tempé-
ure bien différents : ainsi le potassium, le sodium,
lithium, le barium, le strontium et le calcium la
composent à la température ordinaire; le magné-
m, le glucinium et l'aluminium à un degré de cha-
r compris entre 100 et 200 degrés; le fer, le zinc, le
dmium, le manganèse et l'étain décomposent l'eau
a chaleur rouge. Dans l'action qu'un métal exerce
 l'eau, deux cas peuvent se présenter : le métal
mparant de l'oxygène de l'eau peut donner naissance
une base salifiable puissante, capable de s'unir avec
e portion d'eau non décomposée et de former un
drate :

$2\,H^2O + K = \dot{K}\,H^2O + 2$ vol. d'hydrogène qui de-
nnent libres.

Le métal qui, en s'oxydant, ne donne naissance qu'à
e base faible, s'oxyde purement et simplement de la
nière suivante :

[1] Voici les groupes donnés par M. Thénard :

Métaux qui décomposent l'eau à la température ordinaire.

ssium, sodium, lithium, barium, strontium et calcium.

Métaux qui décomposent l'eau à la température de 100° et de 200°.

gnésium, glucinium, yttrium et aluminium.

Métaux qui décomposent l'eau à la température rouge.

nganèse, zinc, fer, étain, cadmium, cobalt et nickel.

$H^2O + Zn = ZnO + 2$ vol. d'hydrogène qui deviennent libres.

Enfin, l'on a déjà vu que tous les métaux qui, isolés, ne décomposent l'eau qu'à une température élevée, peuvent, en présence d'un acide, la décomposer à la température ordinaire.

Le zinc, le fer et le manganèse, en contact avec l'eau et l'acide sulfurique, s'oxydent aux dépens de l'oxygène de l'eau, et il y a formation de sulfate, d'après la formule $H^2O + R + \dddot{S} = (\dot{R}\dddot{S}) + 2$ vol. d'hydrogène qui deviennent libres.

C'est la présence de l'eau dans les acides, l'action qu'elle exerce elle-même sur les métaux, qui complique les phénomènes que l'on observe lorsque l'on met les métaux en contact avec les composés oxydés métalloïdiques, et nous oblige à distinguer l'action d'un métal sur un acide, suivant que celui-ci se trouve anhydre ou hydraté, et que, dans ce dernier cas, les quantités d'eau ne sont point les mêmes. L'acide sulfurique $\dddot{S} + H^2O$ est sans action sur le zinc à la température ordinaire. Pour que cette action se détermine, il faut ajouter une quantité d'eau égale à 6 H^2O. M. Delarive, à qui l'on doit d'intéressantes observations sur ce sujet, a fait voir que cette quantité d'eau correspond précisément au mélange d'eau et d'acide sulfurique, lequel mélange est le meilleur conducteur de l'électricité.

L'acide nitrique en contact avec les métaux se comporte de manières bien différentes. Cet acide, le plus concentré $\ddot{\dot{N}} H^2O$, est sans action sur le fer et l'étain; étendu d'eau, de manière à être représenté par $\ddot{\dot{N}} + 3H^2O$, il agit énergiquement sur les métaux en présence desquels il était d'abord sans action. Il y a production de vapeur nitreuse, d'oxyde nitrique et nitreux, et enfin

de nitrogène, et tout cela dans des rapports qui varient suivant les différents degrés de chaleur auxquels la réaction s'opère. Dans ces circonstances, l'étain s'oxyde évidemment aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique, puisque les éléments de celui-ci se dégagent à l'état gazeux.

L'acide nitrique plus étendu d'une densité $= 1,10$, agit encore d'une autre manière sur l'étain; car ce métal disparaît sans dégagement d'aucun gaz. Les éléments de l'acide nitrique se retrouvent tout entiers dans la liqueur, où on les rencontre en partie à l'état d'acide nitrique, et en partie à l'état d'ammoniaque; en un mot, l'on retrouve dans la liqueur du nitrate ammoniaque et du nitrate stanneux. Si dans cette réaction il s'est formé de l'ammoniaque, ce ne peut être que par la décomposition de l'acide nitrique à l'aide de l'hydrogène de l'eau décomposée. Singulière action que celle durant laquelle un premier phénomène conduit à reconnaître la décomposition de l'eau, et qui démontre par le second phénomène la recomposition de ce liquide aux dépens de ses éléments primitivement dissociés. Des résultats non moins curieux s'observent avec l'acide nitrique et les métaux, et M. Schœnbein nous en fait connaître de très-intéressants[1].

En plongeant un fil de fer dans de l'acide nitrique, il est instantanément attaqué; il n'est plus attaquable, si on l'a chauffé préalablement à la lampe à alcool, ou si on l'a plongé dans de l'acide nitrique concentré, ou enfin si on le met en contact avec un fil de platine.

Ce fil de fer ainsi rendu passif, peut être plongé sans s'altérer dans l'acide nitrique, qui primitivement l'avait attaqué.

[1] *Bibliothèque universelle de Genève*, juin 1837.

D'où peuvent provenir d'aussi étranges phénomènes? Ont-ils tous une seule et même cause? ou bien dépendent-ils de plusieurs causes différentes? Pourquoi la chaleur produit-elle sur le fer une action en tout semblable à celle qu'exerce sur ce même métal l'acide nitrique concentré et le platine? et pourquoi suffit-il que l'acide sulfurique soit mélangé d'une certaine quantité d'eau pour avoir une action sur le zinc? et comment se fait-il enfin que des quantités d'eau tant soit peu différentes puissent déterminer entre l'acide nitrique et l'étain des réactions si opposées? A l'aide d'un multiplicateur on a étudié les phénomènes électriques qui se passent au moment où ces réactions bizarres ont lieu, et l'on a constaté l'existence de courants électriques qui se font tantôt dans un sens et tantôt dans un autre; on les a envisagés comme la cause qui détermine ces phénomènes. Mais ces courants n'en sont-ils pas plutôt l'effet? S'il en est ainsi, quelle idée devons-nous nous faire de cette cause, en partant des doctrines actuellement admises en chimie?

Il nous semble que les partisans de l'électricité et ceux de l'affinité, principe des actions chimiques, doivent ici, comme lorsqu'il s'agit de l'explication des phénomènes de décomposition de l'eau oxygénée, avouer l'insuffisance de la doctrine qu'ils soutiennent, pour l'explication de ces phénomènes.

Établissons maintenant les différents modes d'action qu'exercent les métaux sur les acides. Il y a *combinaison directe d'un composé oxydé avec un métal;* nous avons déjà dit (§ 26) que l'acide sulfureux peut former des combinaisons directes avec le zinc et le fer sous l'influence de l'eau. Ce même acide en contact avec le potassium et le sodium, se combine avec eux, et forme des composés représentés par $\ddot{S} + R$. L'oxyde carbo-

nique en contact avec ces deux métaux se comporte de la même manière, et forme des composés dont l'étude laisse encore quelque chose à désirer.

Il peut y avoir aussi *décomposition du composé oxydé*, ou en totalité ou partiellement : *en totalité*, lorsque le composé oxydé n'est point de nature à jouer le rôle d'acide, ou lorsqu'en jouant ce rôle il ne peut se combiner avec l'oxyde métallique dans les circonstances physiques de la réaction ; *partiellement*, lorsque le composé oxydé fait fonction d'acide et se combine avec l'oxyde métallique qui prend naissance. L'acide carbonique est altéré par tous les métaux qui décomposent l'eau ; 1 vol. d'oxygène est enlevé par le métal et 2 vol. d'oxyde carbonique sont mis en liberté. Mais comme il n'y a qu'un petit nombre de carbonates stables (§ 185), sous l'influence de la chaleur, lorsque ce sont les métaux de ce genre de carbonates qui agissent sur l'acide carbonique, ce dernier n'est décomposé qu'en partie. Dans le premier cas l'on obtient $CO + O + R = RO + CO$, ou 2 vol. d'oxyde carbonique qui deviennent libres; dans le second, $2\,(CO + O) + R = (RO\,CO^2) + CO$, ou 2 vol. d'oxyde carbonique qui sont mis en liberté.

Les acides sulfurique, sélénique et tellurique, qui sont les produits de la combinaison indirecte des acides sulfureux, sélénieux et tellureux, sont altérés par tous les métaux, excepté par l'or, le platine, le rhodium, l'iridium et le tungstène. Un vol. d'oxygène se porte sur le métal et l'oxyde, tandis que les radicaux composés deviennent libres. L'oxyde résultant s'unit, s'il est capable de faire fonction de base, avec une portion d'acide, qui ne subit aucune décomposition et forme un sel neutre ou un sel acide (§ 111). Si, au contraire, l'oxyde joue le rôle d'acide, il devient libre. Le plomb,

le cuivre, l'argent et le mercure sont attaqués, à l'aide de la chaleur, par l'acide sulfurique concentré. En s'oxydant, ils donnent naissance à des bases salifiables; conséquemment l'on a des sulfates d'après la formule $R + 2\dddot{S} + Aq = \dot{R}\dddot{S} + 2$ vol. de gaz sulfureux qui deviennent libres. Comme en traitant l'eau par le potassium, l'on obtient de $K + 2H^2O$, $\dot{K} + H^2O + 2$ vol. de gaz hydrogène. Parmi ces sulfates, il en est qui font fonction de base, d'autres, d'acide. Les premiers se dissolvent dans l'acide sulfurique, les seconds y sont insolubles. Comme base, le sulfate argentique est soluble dans l'acide sulfurique, et le sulfate cuivrique, comme acide, est insoluble dans le même acide.

Le molybdène et l'étain s'oxydent, en donnant naissance aux acides molybdique et stannique.

L'acide nitrique est également altéré par tous les métaux qui décomposent l'acide sulfurique. Quelquefois, au moment de la réaction, on voit apparaître le radical de l'acide nitrique, *la vapeur nitreuse;* mais comme celle-ci peut exercer une action oxydante, ou bien se combiner directement au métal en présence duquel elle se trouve, elle passe à un degré inférieur d'oxydation, c'est-à-dire à l'état d'oxyde nitrique, lequel, si la température s'élève, passe lui-même à l'état d'oxyde nitreux et même à celui de nitrogène. Quelques métaux, tels que l'argent et le plomb, traités par l'acide nitrique, fournissent constamment de l'oxyde nitrique et un nitrate, d'après la formule $3R + 4N^2O^5 + Aq = 3\dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}Aq + N^2O^2$ ou 4 vol. oxyde nitrique; mais, suivant que l'on opère sur de l'acide plus ou moins délayé, le cuivre peut aussi fournir de l'oxyde nitreux et même du nitrogène. Quand on voit ainsi l'acide nitrique perdre 3, 4 et même 5 vol. d'oxygène,

on se demande si ces réductions ne sont point dues à l'hydrogène; car on concevrait plutôt la décomposition de la vapeur nitreuse, de l'oxyde nitrique, et même celle de l'oxyde nitreux par l'hydrogène que par le cuivre. En supposant qu'il en fût ainsi, il faudrait à la vérité attribuer au cuivre une propriété qui ne lui a été reconnue dans aucune circonstance, celle de décomposer l'eau sous l'influence de l'acide nitrique.

Pendant longtemps on a refusé au cobalt et au nickel le pouvoir de décomposer l'eau sous l'influence d'un acide, tandis que maintenant cette propriété leur est reconnue. Personne ne met en doute le pouvoir que possède le zinc d'opérer la décomposition de l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique étendu; cependant nous avons, d'après des expériences faites dans notre laboratoire, que du zinc parfaitement pur et distillé peut être conservé intact en présence de l'acide sulfurique étendu, mais aussi que la plus faible quantité d'arsenic combinée avec ce métal le rend immédiatement attaquable. Serait-il donc plus extraordinaire que le cuivre présentât une particularité du même ordre? Si la limite de l'altération de l'acide nitrique était l'oxyde nitrique, il ne serait nullement nécessaire d'admettre la présence de l'hydrogène pour passer sans intermédiaire de l'acide nitrique N^2O^5 à l'un de ses composés inférieurs, l'oxyde nitrique N^2O^2. En effet, un acide étant le produit de la combinaison directe ou indirecte d'un radical composé avec 1 vol. d'oxygène, la décomposition de cet acide par un corps qui lui enlève de l'oxygène, doit se faire dans les éléments qui lui ont donné naissance. Or, l'acide nitrique étant égal à 4 vol. (N^2O^4) radical composé + 1 vol. d'oxygène, sa décomposition par un métal (radical simple) doit se faire par le déplacement du radical composé et par la combi-

le cuivre, l'argent et le mercure sont
de la chaleur, par l'acide sulfurique
dant, ils donnent naissance à des
séquemment l'on a des sulf
$R + 2\ddot{S} + Aq = R\ddot{S} + 2$ vo
viennent libres. Comme e
sium, l'on obtient de K
de gaz hydrogène. Par ... que l'aci
fonction de base, d'a ... , d'après la f
solvent dans l'acid ... qui produit 2 N
solubles. Comme ... u 4 vol. d'oxyde nitriq
dans l'acide sul ... voir, déduite de l'expérie
acide, est ins ... a cause du dégagement de l'o
Le moly ... s les métaux qui sont en contact
sance aux ... n'a pas besoin de supposer que cela
L'aci ... les nitrates, pour se constituer, ont be
métau ... atomes de base; mais, je le repète, ce qu
fois ... difficile à expliquer, c'est comment, par le
ra ... d'une élévation de température, l'acide nitriq
passe à l'état d'oxyde nitreux et ce dernier à l'état
nitrogène.

L'action des métaux sur les composés oxydés corps halogènes n'a point encore été bien étudiée. manière dont agissent le chlore, le brôme, l'iod l'oxygène sur tous les métaux, fait penser que ces niers, à peu d'exceptions près, doivent attaquer composés oxydés des corps halogènes, et qu'il peu former des chlorures, chlorides, brômures, brômi iodures et iodides, parce que les radicaux des aci chlorique, brômique, etc., seront mis en liberté.

L'acide arsénique anhydre est décomposé par tous métaux qui s'unissent directement avec l'oxygène, il est ramené tantôt à l'état d'acide arsénieux, rad

. et tantôt à l'état d'arséniure et
ique.

est décomposé par le potas-
e manganèse; il y a forma-
ohure. L'acide borique
et le sodium, et il y
sodique, en même
que, ne se com-
ne peut former avec

attaqué que très-difficilement
and sa décomposition a lieu, c'est
iure qui en est le résultat.

étaux sur les composés oxydés métalliques.

les métaux qui se combinent directement
e détruisent les composés qui ont pris
lirectement, et les ramènent à leurs radi-
ou composés. L'on sait que le potassium
décomposent tous les oxydes, excepté les
is et terreux.

portant de connaître l'ordre de tendance
pour l'oxygène; mais malheureusement
nces sur ce point sont bien restreintes, et
ns pas même nous expliquer les faits les
qui se passent sous nos yeux. Ainsi nous
e ferrique, traité par le potassium, four-
potassique et du fer pur; l'oxyde potas-
par le fer, produire à son tour du potas-
omposé oxydé du fer. De même, nous
cédemment l'oxyde ferrique réduit par
celui-ci se combiner avec l'oxygène, pour
l'eau, et ce dernier liquide être à son

tour décomposé par le fer, qui lui enlève l'oxygène et met l'hydrogène en liberté.

Il serait bien à désirer que l'on pût établir un tableau où les métaux seraient rangés dans l'ordre de leur plus grande tendance à s'unir avec l'oxygène; mais c'est chose difficile, pour ne pas dire impossible, à réaliser dans l'état actuel de la science. Nous devons cependant à M. Thénard une classification des métaux, qui, envisagée sous un certain point de vue, a déjà pu rendre et rendra encore, sans aucun doute, de grands services aux personnes qui étudient la chimie.

Action des métaux sur les sels.

267. Il faut envisager l'action des métaux sur les sels, suivant que ceux-ci sont anhydres ou qu'ils se trouvent sous l'influence de l'eau. S'ils sont anhydres, l'action d'un métal n'a lieu que par le concours d'une température élevée, et peut être prévue en partie, 1° par l'action que le métal exerce sur l'acide et sur la base, lorsque les deux éléments du sel sont isolés; 2° par le rôle basique que doit jouer le nouveau composé oxydé qui prend naissance.

Jusqu'à présent il n'y a guère que l'action du potassium, du sodium, du fer et du cuivre sur les sels anhydres qui ait été étudiée, et l'on a toujours vu s'opérer des réductions plus ou moins comparables à celles que l'on obtient avec le carbone.

Si les sels sont hydratés, ils éprouvent des altérations nombreuses de la part des métaux, soit parce que ceux-ci peuvent réduire la base en totalité, en précipitant le métal, soit parce qu'ils peuvent ramener l'oxyde ou l'acide contenu dans le sel à un moindre degré d'oxydation. Ainsi, par exemple, tous les sels

e, stannique, manganique, mercurique et ura-
peuvent être ramenés par leurs métaux respectifs de sels ferreux, stanneux, manganeux, mercu-
uraneux : le nitrate plombique est ramené à le nitrite par l'action du plomb métallique.
à ce qui est des réductions totales de l'oxyde, e croyons pouvoir mieux faire qu'en plaçant ici eau qui se trouve dans l'important ouvrage de énard (t. III, p. 29), tableau dans lequel sont és les sels altérés par les métaux, ainsi que les le ces derniers.

SELS issolutions sont éductibles les métaux.	SELS dont les dissolutions sont réductibles par certains métaux.		
eux premières ctions.	Sels d'étain		Réduits par le fer, le zinc et peut-être le manganèse.
anganèse.	— d'arsenic		
	— d'antimoine		
nc.	— de bismuth		
	— de plomb		
r.	— de cuivre		
	— de tellure		
obalt.	Nitrates de mercure	Réduits par le zinc, le fer et tous ceux qui précèdent.	
hrôme.	Sels d'argent	Réduits par le fer, le zinc, le manganèse, le cobalt et tous ceux qui précèdent l'argent.	
	— de palladium		
tane.	— de rhodium		
	— de platine		
ne.	— d'or		
	— d'osmium		
érium.	— d'iridium		

nétal ajouté précipitant celui qui est à l'état sa-
dernier se présente sous différents états, les-
varient suivant les circonstances, qui jusqu'ici point été, à notre avis, suffisamment appréciées.
tal se précipite ou à l'état cristallin, ou sous de poudre terne, qui ne possède aucunement

l'éclat métallique. Enfin, la nature de l'acide qui constitue le sel peut apporter quelques modifications dans l'action du métal sur ce dernier composé. Le sulfate cuivrique, par exemple, existe en présence du plomb sans éprouver d'altération, tandis que l'acétate cuivrique, au contraire, est décomposé par lui, et le cuivre métallique en est précipité.

Dans la précipitation des métaux de leurs dissolutions salines, l'état de ces liquides, leurs réactions alcalines ou acides peuvent exercer aussi une grande influence. Les sels d'or et de platine, si aisément précipités par une lame de fer, cessent de l'être lorsque la dissolution est chargée de chlore ammonique et qu'elle est alcaline. Les sels de cuivre, qui sont aussi précipités avec tant de facilité par le fer, ne le sont plus par cet agent, lorsque, dans la dissolution, l'on ajoute du chlorure ammonique et de l'ammoniaque. J'ai conservé pendant longtemps des lames de fer parfaitement bien décapées dans des dissolutions cuivriques de cette nature.

On peut, sans comprendre d'abord la première action d'un métal sur une dissolution saline dans laquelle un autre métal se trouve précipité, s'expliquer cependant l'action ultérieure de ce métal, en admettant que le métal précipité vient, en se déposant sur le métal précipitant, constituer l'élément d'une pile. Cette pile agissant sur l'eau, en opère la décomposition, et alors par des actions consécutives, l'hydrogène se porte sur l'oxyde qui se trouve à l'état salin, le réduit, en lui enlevant son oxygène, tandis que l'autre élément, l'oxygène, porte son action sur le métal précipitant, l'oxyde et ensuite se combine avec l'acide pour produire un nouveau sel. A l'occasion de la précipitation des métaux de leurs dissolutions salines, je crois utile de signaler ici une observation faite dans le temps par Lavoisier

dans son travail sur la précipitation des métaux les uns par les autres. Ce célèbre chimiste a étudié avec beaucoup de soin les quantités nécessaires de chaque métal pour en déplacer un autre qui se trouve à l'état salin. Or, en adoptant le nombre que Lavoisier assigne au plomb, pour que ce métal puisse déplacer l'argent renfermé dans un sel, on trouve qu'il est au nombre représentant l'argent précipité sensiblement dans le rapport de 1294,50 : 651. Il est fâcheux que l'auteur n'ait pas donné le détail des expériences par lui entreprises; car ce serait le seul moyen d'expliquer les différences qui existent entre ses résultats et ceux qui ont été obtenus sur le même sujet par d'autres chimistes, et notamment par M. Gay-Lussac.

CHAPITRE XIII.

ACTION DES COMPOSÉS NON OXYDÉS SUR L'OXYGÈNE ET SUR LES COMPOSÉS OXYDÉS DES DIFFÉRENTS ORDRES.

268. *Composés non oxydés en présence de l'oxygène.* La connaissance de la manière dont les corps simples se comportent en présence de l'oxygène, permettrait en quelque sorte de prévoir comment se comporteraient leurs composés binaires en présence du même agent, si, d'une part, l'influence d'un troisième corps ne pouvait faire varier le pouvoir dont jouit un corps de se combiner avec l'oxygène de manière à augmenter ou à diminuer ce pouvoir, ainsi que nous l'avons établi § 23; et si, de l'autre, un composé binaire du premier ordre ne tendait pas, en se combinant avec l'oxygène, à passer à l'état de composé binaire du deuxième ordre, composé dont l'existence est plus ou moins subordonnée aux conditions de température sous l'influence desquelles les réactions s'opèrent, et qui, venant à varier, doivent souvent apporter des changements dans la nature des produits. Quoi qu'il en soit, quand l'oxygène agit sur un composé binaire non oxydé, on peut observer deux ordres de phénomènes généraux : 1° l'oxygène n'agira que sur l'un des éléments du composé et laissera l'autre en liberté; 2° ou il agira sur les deux éléments de ce composé, en formant avec l'un et avec l'autre de nouvelles combinaisons : celles-ci pourront jouer toutes deux le rôle de base ou le rôle d'acide, ou bien l'une d'elle jouera le rôle d'acide et l'autre

celui de base. Dès lors on conçoit que, dans ce dernier cas, la formation d'un sel doit nécessairement avoir lieu, à moins que les circonstances de température ne soient un obstacle à son existence, ou que la combinaison des éléments du composé en présence de l'oxygène ne se fasse à des degrés de température très-éloignés, et que par une inégalité de tendance il ne s'opère d'abord une espèce de déplacement.

269. *Cas où un seul des éléments du composé se trouve brûlé.* Les sulfures, séléniures, tellurures, phosphures, arséniures argentique, aurique, platinique, palladique, soumis à l'action de l'oxygène, perdent leurs éléments (—), qui se comportent dans cette circonstance comme s'ils étaient libres; c'est-à-dire que le soufre, le sélénium et le tellure absorbent l'un et l'autre 2 vol. d'oxygène, et se transforment en acides sulfureux, sélénieux et tellureux. Le phosphore absorbe 5 vol. d'oxygène, et produit de l'acide phosphorique fixe. L'arsenic absorbe 3 vol. d'oxygène, et donne naissance à de l'acide arsénieux qui se volatilise. Dans l'un et l'autre cas le métal reste pour résidu.

Les carbures, borures, siliciures, hydrures de ces mêmes radicaux, se comportent de la même manière; mais tantôt c'est un composé fixe qui reste avec le métal pour résidu, et tantôt c'est un produit volatil qui se dégage et le métal seul reste pour résidu.

270. *Cas où les deux éléments du composé s'oxydent.* Les exemples précédents nous ont fait voir que les produits qui résultent de l'oxydation des corps pouvaient être gazeux, gazéifiables ou fixes. En étudiant l'action de l'oxygène sur un composé non oxydé, il est donc important de connaître l'état physique du composé qui prend naissance, et de s'assurer sur lequel des deux éléments l'oxygène porte d'abord son action, parce

qu'il faudra tenir compte de l'action ultérieure que pourra exercer un des composés oxydés sur celui qui a pris naissance avant lui, ou sur le radical lui-même, s'il n'a point encore subi l'action directe de l'oxygène.

271. *Composés sulfurés en présence de l'oxygène.* Les sulfides sélénieux, tellureux, phosphoreux, phosphorique, arsénieux, arsénique, carbonique et borique, soumis à l'action de l'oxygène, se comportent comme si leurs éléments se trouvaient libres. Dans tous les cas, le soufre passe à l'état de gaz sulfureux, le sélénium à l'état d'acide sélénieux, le tellure à l'état d'acide tellureux, le phosphore à l'état d'acide phosphorique, l'arsenic à l'état d'acide arsénieux, le carbone à l'état d'acide carbonique, le bore et le silicium à l'état d'acide borique et silicique. Or, comme tous ces composés font fonction d'acide, ils n'ont qu'une très-faible tendance à former entre eux des combinaisons binaires, et par cela même ils deviennent libres.

Les sulfures métalliques dont les métaux peuvent former des combinaisons directes avec l'oxygène, agissent tous sur ce dernier corps, sinon à la température ordinaire, du moins à l'aide d'une température élevée. Mais le même sulfure peut se comporter bien différemment, suivant que l'oxygène exerce sur lui son action à telle ou telle température, et que cette action a lieu sous l'influence de l'eau ou à l'état anhydre.

Les hypo-sulfites, les sulfites et les hypo-sulfates étant tous décomposés par la chaleur, ainsi qu'un grand nombre de sulfates (§§ 164 à 169), et ces composés étant les principaux produits qui résultent de l'action de l'oxygène sur les sulfures, on conçoit combien peut être grande dans ces réactions l'influence d'une température plus ou moins élevée.

Quelle que soit l'élévation de température, les sul-

fures potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et magnésique, en présence de l'oxygène ou de l'air, sont toujours transformés en sulfates. L'oxygène porte d'abord son action sur le métal et l'oxyde, puis ensuite sur le soufre, qu'il transforme en acide sulfureux; mais celui-ci, se trouvant en présence d'une base salifiable, réagit sur elle, et le composé qui en résulte fixe une nouvelle quantité d'oxygène, et se trouve de cette manière transformé en sulfate.

A la température ordinaire, le sulfure ferreux sec n'agit point sur l'oxygène également sec. Le même sulfure étant humide, s'altère bientôt, et le fer, comme s'il était libre, se combine avec l'oxygène, en passant à l'état de rouille (oxyde ferrique). Mais le soufre passant incontinent après à l'état d'acide sulfureux, celui-ci réagit sur l'oxyde ferrique, et le fait passer à l'état d'oxyde ferreux, en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique. Ce dernier acide, ne pouvant exister libre en présence de l'oxyde ferreux, se combine avec la moitié de cet oxyde, pour produire du sulfate ferreux; l'autre moitié d'oxyde agit immédiatement sur une autre portion d'oxygène, pour repasser à l'état d'oxyde ferrique, et continue à se comporter comme il vient d'être dit.

Si le sulfure est à l'état anhydre, les choses se passent autrement. Du sulfure ferreux on obtient du fer à l'état oxydé, et le soufre se dégage sous forme de gaz sulfureux. Faisons remarquer qu'il n'y a que les sulfures dont les métaux s'oxydent en présence de l'air humide qui puissent se transformer immédiatement en sulfates, par le seul effet de l'air; les autres, tels que les sulfures zincique et cuivrique, ne peuvent se comporter comme le sulfure ferreux qu'autant qu'on les grille à un degré de chaleur qui doit être inférieur à

celui où les sulfates peuvent se décomposer. Par une élévation de température, le soufre se brûle d'abord, et le gaz sulfureux qui prend naissance s'unit avec le métal en présence duquel il s'est formé et produit un composé $\ddot{S}$ R. Si la température n'est point trop élevée, non-seulement le radical s'oxyde, mais encore l'acide sulfureux, et il y a formation de sulfate. Si la chaleur est trop élevée, l'acide sulfureux devient libre par la décomposition de l'acide sulfurique, et l'on a un oxyde pour résidu.

Les sulfures potassique et sodique, qui, anhydres, sont susceptibles de passer à l'état de sulfates, se comportent différemment sous l'influence de l'eau, puisqu'ils sont transformés en hypo-sulfites. Quelle est la cause de cette différence? Tiendrait-elle à ce que, sous l'influence de l'eau, les oxydes alcalins ne passent que très-difficilement à l'état de suroxydes? et à ce que l'acide sulfureux ne peut passer lui-même à l'état d'acide sulfurique, comme cela aurait lieu si, à l'état anhydre, l'acide sulfureux était transformé en acide sulfurique par son action sur le suroxyde potassique, sodique, etc., ainsi qu'on lui voit subir une oxydation en présence de l'oxyde ferrique?

272. *Composés séléniés et tellurés en contact avec l'oxygène.* L'oxygène agit sur ces composés de la même manière que sur les composés sulfurés, c'est-à-dire en produisant tantôt deux composés qui deviennent libres et tantôt deux composés qui se combinent à leur tour, et alors l'on voit prendre naissance des séléniates et des tellurates; ce qui toutefois ne peut avoir lieu qu'avec ceux des séléniures et tellurures qui ont pour base des métaux alcalins.

273. *Composés phosphorés en contact avec l'oxygène.* Le phosphore, en se combinant avec l'oxygène, forme

un acide fixe : conséquemment toutes les fois que le corps avec lequel il est combiné sera capable, en s'unissant avec l'oxygène, de donner naissance à une base, un phosphate de cette base prendra toujours naissance; c'est ainsi que tous les phosphures métalliques autres que ceux formés par les métaux non oxydables passeront nécessairement à l'état de phosphates. Le phosphore et le métal s'oxyderont tous deux avec intensité; mais le phosphore s'oxydera d'abord, le métal ensuite, et à mesure que la base se produira, elle entrera en combinaison avec l'acide phosphorique et formera un phosphate.

274. *Composés arséniés en présence de l'oxygène.* L'arsenic ne se comporte pas de la même manière que le phosphore; car l'acide arsénique n'étant point, comme l'acide phosphorique, le produit d'une combinaison directe de l'oxygène, la stabilité des arséniates ne peut être la même que celle des phosphates, et dès lors les composés arséniés soumis à l'influence de l'oxygène doivent s'éloigner des composés phosphorés et se rapprocher au contraire des composés sulfurés; et en effet, les arséniures potassique, sodique et barytique donnent naissance à des arséniates. Les arséniures ferrique, cobaltique, niccolique, zincique et cuivrique peuvent, suivant la température, produire un arsénite ou un oxyde avec dégagement d'acide arsénieux. Ce dernier mode d'altération est même plus facile à réaliser que les précédents, parce que la stabilité des arséniates n'est pas identiquement comparable à celle des sulfates correspondants.

275. *Composés borés, siliciés et carbonés en présence de l'oxygène.* Le carbone, en se brûlant, passe toujours à l'état d'acide carbonique, lequel reste rarement en combinaison avec la base; car il n'y a qu'un très-petit

nombre de carbonates fixes sous l'influence de la chaleur (§ 185). Les borures et siliciures passent à l'état de borates et de silicates.

276. *Composés fluorés, chlorurés, brômurés et iodurés.* L'oxygène ne se combine point directement avec le fluor, le chlore, le brôme et l'iode (§ 32). Les combinaisons oxydées de ces corps étant toutes destructibles par la chaleur (§ 172), et l'oxygène pouvant être d'ailleurs déplacé de la plupart de ses combinaisons par le chlore, le brôme et souvent par l'iode (§ 244), on conçoit que les composés formés par ces corps ne doivent généralement subir aucune altération de la part de l'oxygène. Cependant, quand le radical possède une grande tendance à s'unir avec l'oxygène, il peut y avoir des déplacements. Il ne serait donc pas impossible que les fluorides, chlorides, brômides et iodides phosphoriques et phosphoreux fussent tous décomposés par l'oxygène, et que le fluor, le chlore et le brôme fussent mis en liberté, ainsi que l'expérience le prouve pour l'iodide phosphorique. En effet, quand on soumet ce composé à l'action d'un courant d'oxygène, l'iode est mis en liberté et le phosphore s'oxyde.

Tous les composés de ce genre, quoique correspondants, ne se comportent pas de même. L'iodure barytique, par exemple, est décomposé par l'oxygène, qui s'empare du baryum et met l'iode en liberté, tandis que le chlorure barytique ne subit aucune altération.

277. *Alliages ou composés métalliques en présence de l'oxygène.* Les altérations que les alliages éprouvent en présence de l'oxygène se prévoient facilement, si l'on ne perd pas de vue quels sont les métaux qui sont susceptibles de s'unir avec l'oxygène, et ceux qui, en s'y combinant (tableau *F*), produisent constamment des oxy-bases ou des combinaisons acides ; car la pré-

sence de deux métaux différents favorise singulièrement l'action de l'oxygène. On ne peut citer à l'appui d'exemple plus frappant que celui de l'alliage dit *combustible*, formé d'étain et de plomb, et qui, une fois enflammé, brûle comme de l'amadou. Ces mêmes métaux isolés ont besoin d'une température élevée et soutenue pour que leur combinaison avec l'oxygène puisse s'opérer. Dans le cas où l'alliage se combine avec l'oxygène, il y a double action : tendance de l'oxygène pour les métaux, et de l'oxyde stannique pour l'oxyde plombique. Dans celui où les métaux sont isolés, il n'y a que la tendance de chacun de ces métaux pour l'oxygène en présence duquel ils se trouvent.

Avant de terminer ce paragraphe, nous citerons quelques faits particuliers. Nous avons dit (§ 268) qu'un seul élément, ou les deux éléments d'un composé, sont brûlés par l'oxygène; nous ajouterons maintenant qu'il est de certains composés, particulièrement ceux dans lesquels l'hydrogène figure, qui, suivant les circonstances, sont brûlés partiellement ou en totalité. Les sulfides, sélénides, tellurides hydriques, exposés à l'air humide, perdent peu à peu leur hydrogène, qui est brûlé par l'oxygène de l'eau aérée et le soufre : le sélénium et le tellure se déposent. L'action de l'oxygène sur les composés de ces deux derniers corps est si rapide, qu'il est difficile de les conserver pendant quelques instants sur l'eau aérée. Les composés arséniés et phosphorés présentent des altérations qui ont plus ou moins de rapport avec celles que nous venons de citer.

Enfin, il est quelques combinaisons sulfurées qui, en s'oxydant par l'action de l'oxygène, ne se transforment pas seulement en oxydes ou en sulfates, mais encore en des composés connus sous le nom d'*oxy-sulfures*. Ce sont principalement les sulfures antimonique et zincique

qui, par leur grillage au contact de l'air, produiser
des composés de ce genre. Sans doute qu'après avo
fait une étude plus approfondie de ce sujet, on pourr
faire disparaître tout ce que ces combinaisons ont d'a
normal.

Action des composés non oxydés sur les composés oxydé des premier, deuxième et troisième ordres.

278. L'action qu'exerce un composé non oxydé su
un composé oxydé peut avoir lieu de trois manières
1° elle se borne à une simple combinaison; 2° elle a pou
effet la production de phénomènes de double décompo
sition; 3° enfin elle donne lieu à des phénomènes d'alté
ration. Ces trois ordres de phénomènes peuvent toujour
jusqu'à un certain point être prévus. Y a-t-il simple
ment combinaison, il faudra tenir compte du rôle ba
sique et acide que jouent les composés qui se trouven
en présence. Y a-t-il double déplacement, il faudra étu
dier la solubilité, la fixité et l'élasticité relative des com
posés qui pourront prendre naissance. Enfin, pour pré
voir les phénomènes d'altération, il faudra toujours s
rappeler l'inégale tendance de deux corps pour un troi
sième.

Afin de ne pas séparer l'action des différents corp
qui présentent des phénomènes sinon semblables, d
moins comparables et du même ordre, nous diviseron
les composés par groupes, que nous établirons en pr
nant les éléments dont la présence dans un composé
le plus d'influence sur les réactions. C'est ainsi que nou
confondrons dans une même étude l'action qu'exercen
les composés hydrogénés sur les composés oxydés, parc
que toutes ces réactions ont un point de ressemblanc
en raison de la présence de l'hydrogène et du rôle qu

ce corps joue par rapport à l'oxygène. Quant aux combinaisons des corps autres que l'hydrogène, nous conserverons les divisions que nous avons adoptées dans les chapitres précédents.

Action des composés hydrogénés.

279. *Sur les composés oxydés du premier ordre.* Les composés hydrogénés considérés sous le point de vue du rôle qu'ils peuvent jouer par rapport aux composés oxydés du même ordre, peuvent se diviser en deux classes. Les uns se comportent ordinairement comme des acides, les autres comme des bases; en sorte qu'en présence des composés oxydés ils s'y unissent, soit comme acide, lorsqu'ils se trouvent en présence d'oxy-bases puissants, soit comme base, quand au contraire ils se trouvent en présence d'oxacides. Les composés acides sont : le sulfide, le sélénide, le telluride, le fluoride, le chloride et le brômide hydrique. Les composés basiques sont : le nitrure, le carbure, l'arséniure et le phosphure hydrique, particulièrement les deux premiers.

On a envisagé ces combinaisons sous deux points de vue différents. Les uns refusent au chloride, au brômide et à l'iodide hydrique le pouvoir de se combiner avec les oxy-bases, et prétendent, comme cela a lieu du reste lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'eau et sous l'influence de la chaleur, que l'hydrogène des hydracides est brûlé par l'oxygène de l'oxyde, qu'il y a formation d'eau, laquelle se dégage, et enfin combinaison du chlore, du brôme et de l'iode, etc., avec le métal de l'oxyde. D'après cette manière de voir on refuse à l'ammoniaque le pouvoir basique. Ce composé ne s'unissant aux oxacides que moyennant la présence de H^2O, on en a conclu que l'eau qui se formait dans cette circon-

stance jouait un rôle tout autre que celui de l'eau de cristallisation dans les sels, et que ses éléments faisaient partie constituante de l'oxyde d'un corps composé, l'*ammonium*, jouant le même rôle qu'un corps simple. D'autres chimistes, au contraire, admettent que sous l'influence de l'eau les hydracides peuvent se combiner purement et simplement avec les oxydes, et que de même l'ammoniaque joue directement le rôle de base avec les acides. Ces deux manières de voir, tout opposées qu'elles sont, semblent cependant, l'une et l'autre, être appuyées par les faits, dont elles ne sont qu'une interprétation différente[1].

Toutes les combinaisons hydrogénées sont représentées par l'union de R, radical simple, avec 2 vol. d'hydrogène, ou Rc, radical composé, avec 2 vol. d'hydrogène.

D'après l'opinion qui nous est propre, les composés oxydés doivent être représentés par 1, 2 ou 4 vol. R (*radical simple*), combiné avec 1 vol. d'oxygène, ou par 2 ou 4 vol. Rc (*radical composé*), combiné avec 1 vol. d'oxygène. Or, en mettant en contact les composés hydrogénés avec les composés oxydés, il y a formation d'eau et combinaison des radicaux R avec R, ou R avec Rc, ou enfin de Rc avec Rc.

$$\text{En effet, } SH^2 + OPb = \begin{cases} H^2O \text{ eau} \\ SPb \text{ sulfure plombique.} \end{cases}$$

Dans ce cas-ci R est égal au plomb et au soufre. En faisant réagir dans des circonstances favorables l'ammoniaque sur l'oxyde argentique, on obtient :

$$(N^2H^4) + H^2 \text{ avec } O\,Ag = \begin{cases} H^2\,O \text{ eau} \\ (N^2H^4)Ag \text{ poudre fulminante.} \end{cases}$$

[1] Voyez les tableaux *B* et *C*, p. 25 et 26.

(N^2H^4) = Rc, et R représentent l'argent. De même, si l'on met en présence dans des circonstances convenables $(N^2H^4) + H^2$ et de l'acide chrômique $(CrO^2) + O$ il se produit :

$$= \begin{cases} H^2O \text{ eau} \\ (N^2H^4) + (CrO^2) \text{ la chrômamide.} \end{cases}$$

(N^2H^4) et (CrO^2) représentent (Rc) le radical composé. Ce sont là les phénomènes les plus nombreux que nous présentent les composés hydrogénés dans leur contact avec ceux qui sont formés par l'oxygène. Il y a cependant quelques cas où la réaction est plus compliquée encore : c'est, par exemple, lorsque le composé hydrogéné que l'on fait agir sur un composé oxydé, peut à son tour jouer le rôle d'acide ou celui de base, par rapport au nouveau composé binaire auquel il a d'abord donné naissance. Ainsi l'oxyde potassique traité par le sulfide hydrique se trouve réduit : $\dot{K} + H^2S$ devient H^2O et KS. Mais ce dernier composé, KS, pouvant faire fonction de base par rapport à H^2S, il y aura combinaison de ces deux composés et formation de $(\overset{+}{K}S) + (\overset{-}{H^2}S)$, en un mot formation de sulf-hydrate potassique.

L'oxyde stanneux en contact avec le chloride hydrique est réduit avec formation d'eau. $SnO + H^2Cl^2$ deviennent $H^2O + SnCl^2$; mais ce dernier composé s'unit à son tour avec un nouvel équivalent de chloride hydrique, et il se produit alors $(\overset{+}{Sn}Cl^2)$ avec $(\overset{-}{Cl^2}H^2)$ ou du chlor-hydrate stanneux.

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'oxyde aurique, il y a production de 1 éq. d'eau et formation du composé $Au^2O^2 + H^4N^2$. Ce composé étant capable de faire fonction d'acide, s'unit avec l'ammoniaque, laquelle base entre pour 1 éq. dans la nouvelle combinaison, et constitue l'or fulminant.

Tous les oxydes Ro, réductibles par l'hydrogène (§ 254), sont aussi réduits par H^2R ou H^2R^2, et il y a formation d'eau et d'un composé non oxydé correspondant à l'oxyde qui a été détruit. Ces mêmes oxydes sont également réduits par les composés hydrogénés $Rc + H^2$; mais suivant que la réaction s'opère à une température plus ou moins élevée, on obtient de l'eau et un composé $Rc + M$ ($M =$ le métal), ou bien R plus M. Cette dernière formule représente toujours le produit de la réaction lorsque celle-ci s'effectue à une température élevée. Les oxydes R^2O et R^2O^3 se comportent absolument de la même manière que les oxydes RO. Mais il n'en est plus ainsi lorsqu'on fait agir un composé hydrogéné sur un *suroxyde;* car l'hydrogène du composé hydrogéné est brûlé par l'oxygène du suroxyde, et une portion du radical simple est mise en liberté.

Le suroxyde manganique et le chloride hydrique en contact se détruisent mutuellement : il y a formation de chlorure manganeux et dégagement de chlore. Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières. 1° Le chloride hydrique se partage en deux portions : l'une se combine avec l'oxyde manganeux MnO, en chassant 1 vol. d'oxygène du suroxyde. Ce volume d'oxygène brûle les 2 vol. d'hydrogène appartenant à l'autre portion de chloride hydrique qui est restée libre, en mettant en liberté le chlore avec lequel l'hydrogène était uni. Remarquons que d'après cette explication l'oxygène devrait chasser le chlore en s'emparant de l'hydrogène, dans des circonstances physiques en tout semblables à celles où le chlore chasse l'oxygène de l'eau en s'emparant de l'hydrogène. 2° L'on peut dire aussi que le dégagement de chlore, de brôme, d'iode, de soufre et de sélénium qui résulte du contact du chloride, du brômide, de l'iodide, du sulfide et du sélénide hydrique

avec le suroxyde manganique, est subordonné à la non-existence du chlorure, du brômure, de l'iodure, du sulfure et du séléniure manganique correspondant au suroxyde du même métal. De cette manière on s'explique pourquoi l'oxyde manganeux est transformé par le chloride hydrique en chlorure manganeux avec dégagement de 1 éq. d'eau; pourquoi aussi l'oxyde mercurique est transformé par le sulfide hydrique en sulfure mercurique, toujours avec dégagement de 1 éq. d'eau: car dans ces deux exemples il y a combinaison du chlore avec le manganèse correspondant à l'oxyde manganeux, du soufre avec le mercure correspondant à l'oxyde mercurique, tandis qu'avec le suroxyde manganique, qui n'a pas de correspondant dans la série du chlore, il y a dégagement d'une certaine quantité de chlore. H^4Cl^4 en contact avec $Mn\,O^2$ se transforme en H^4O^2 ou 2 éq. d'eau, et $Mn\,Cl^4$ lequel se transforme en :

$$=\begin{cases} Cl^2Mn = 1 \text{ éq. de chlorure manganeux,} \\ Cl^2 \text{ qui devient libre.} \end{cases}$$

De ces deux manières d'interpréter les phénomènes qui se passent durant ces réactions, il est difficile de distinguer celle qui se rapproche le plus de la réalité; et quoique nous adoptions la dernière, nous ne pouvons cependant pas nous expliquer quelques particularités que voici. Le chloride hydrique un peu étendu d'eau n'agit plus sur le suroxyde manganique; pourquoi cela? Comme aussi un mélange d'acide concentré et de suroxyde manganique porté à une température un peu élevée ne fournit presque plus de chlore. On voit évidemment par ces faits qu'il y a quelque chose qui nous échappe; en sorte que ce n'est qu'avec réserve que nous adoptons les explications que l'on donne de la formation du chlore, et de tout autre corps simple mis en liberté

par l'action d'un composé hydrogéné sur le suroxyde manganique ou un autre suroxyde. Ce qui doit encore augmenter notre incertitude sur la véritable cause de ces réactions, c'est la manière dont les composés hydrogénés se comportent en présence de l'acide sulfureux, par lequel ils sont tous décomposés d'une manière normale. Il n'y a tout au plus que les combinaisons du carbone avec l'hydrogène qui puissent sans s'altérer se trouver en présence de l'acide sulfureux.

Le brômide et l'iodide hydrique dans leur contact avec l'acide sulfureux donnent immédiatement naissance à un dégagement de brôme et d'iode; le chloride hydrique fournit, mais lentement, du chlore; et la preuve que ce dernier corps est mis en liberté, c'est qu'un mélange d'acide sulfureux et de gaz chloride hydrique conservé sur du mercure, attaque ce métal en formant du chlorure mercureux.

Le sulfide hydrique et l'acide sulfureux secs ne réagissent pas l'un sur l'autre; quand ils sont humides, ils se détruisent mutuellement en produisant un dépôt de soufre, lequel est sans aucun doute accompagné d'un autre produit inconnu. Ce sujet, par la généralité des faits qu'il embrasse, est de nature à jeter une vive lumière sur une foule de phénomènes anormaux tout à fait inexplicables. Nous désirons donc vivement qu'on en fasse bientôt l'objet d'une étude approfondie.

280. *Sur les composés binaires du second ordre ou sur les sels.* Le plus grand nombre des composés oxydés du premier ordre étant altérés par les composés hydrogénés, il semble naturel que les composés oxydés binaires du deuxième ordre le soient aussi à leur tour. Cependant l'expérience n'en a point encore décidé définitivement ainsi; car l'on n'a étudié qu'un petit nombre de réactions, comparativement à toutes celles que nous

devrions connaître si l'étude de ces composés était achevée.

En présence des composés hydrogénés, les oxy-sels se comportent différemment, suivant qu'ils sont eux-mêmes hydratés ou qu'ils sont anhydres, et que dans ce dernier état leur contact a lieu à des températures plus ou moins élevées. Sous l'influence de l'eau, l'action d'un composé hydrogéné s'effectue presque toujours sur la base du sel, et le résultat de cette action peut souvent être prévu si l'on tient compte de la facilité avec laquelle un oxyde est réduit par l'hydrogène et de l'insolubilité des composés qui peuvent prendre naissance. Cependant nous allons voir qu'il est des réactions qui paraissent indépendantes de ces causes, et qui rendent par cela même indispensable un examen plus approfondi de cette question.

Quelques oxydes, qui isolés sont réduits par les composés hydrogénés, continuent encore à être réduits, même lorsqu'ils se trouvent en présence des acides.

Presque tous les sels qui ont pour bases des oxydes, dont les métaux ne décomposent point l'eau, sont détruits par le sulfide, le sélénide, le telluride hydrique, et par le phosphure et l'arséniure hydrique. Il y a réduction de l'oxyde comme s'il était libre, et formation d'eau et d'un sulfure, d'un séléniure, d'un tellurure, d'un phosphure et d'un arséniure. Les sels d'étain et de cadmium font exception; car, bien que le cadmium et l'étain décomposent l'eau, les composés oxydés de ces métaux sont réduits par le sulfide, le sélénide, le telluride, le phosphure et l'arséniure hydrique. Parmi les autres dissolutions salines, il en est qui deviennent précipitables en raison de la nature de l'acide qui est uni avec la base.

La propriété qu'ont certains oxydes d'être réduits par

le sulfide hydrique en présence d'un acide connu, est souvent mise à profit, 1° pour caractériser des métaux, parce que les sulfures formés offrent des différences tant dans la couleur que dans leur manière d'être par rapport aux bases puissantes envers lesquelles certains d'entre eux jouent le rôle d'acide; 2° pour l'analyse, parce que le sulfide hydrique peut opérer facilement la séparation de plusieurs métaux les uns des autres lorsqu'ils se trouvent en dissolution à l'état salin.

Nous plaçons ici un tableau de l'action qu'exerce le sulfide hydrique sur les dissolutions salines.

Sels dont les oxydes ne sont point sulfurés par l'action du *sulfide hydrique*	Sels potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et magnésique; cérique, yttrique, thorique, colombique, titaneux, titanique, aluminique, glucinique, uraneux, uranique, ferreux, ferrique, manganeux, manganique.	
Sels dont les oxydes peuvent, suivant les circonstances, être sulfurés par l'action du *sulfide hydrique*.	Les sels cobaltique, niccolique et zincique neutres sont précipités en partie par le sulfide hydrique; mais lorsque leurs dissolutions sont acides, elles cessent d'être précipitées.	
		Couleur du précipité.
Sels dont les oxydes sont précipités à l'état de sulfures par le *sulfide hydrique*.	Sels cadmique.	*jaune.*
	— stanneux	*brun chocolat.*
	— stannique.	*jaune pâle.*
	— molybdique.	*brun.*
	— antimonique	*orangé.*
	— cuivreux et cuivrique.	*brun noir.*
	— plombique.	*noir.*
	— bismuthique.	*noir.*
	— argentique.	*noir brun.*
	— mercurique	*jaune orangé.*
	— mercureux.	*brun.*
	— osmique.	*brunâtre.*
	— platinique	*noir.*
	— palladique	*brun noir.*

Les réactions du sulfide hydrique sur les dissolutions salines que nous venons de représenter dans le tableau ci-dessus, sont subordonnées à la présence de certains acides; car une même base peut, en se combinant avec différents acides, se comporter tout autrement. L'oxyde ferreux, par exemple, en combinaison avec l'acide sulfurique n'est point réduit par le sulfide hydrique, tandis que ce même oxyde en présence des acides carbonique et sulfureux est transformé par ces derniers en eau et en sulfure ferreux. Il faut donc avoir égard à la nature de l'acide qui constitue un sel pour prévoir l'action que le sulfide hydrique exercera sur la base de ce sel.

Les dissolutions salines décomposées par le sulfide hydrique le sont également et dans les mêmes circonstances par le sélénide et le telluride hydrique, ainsi que par le phosphure et l'arséniure hydrique. Il y a formation d'eau aux dépens d'une portion ou de la totalité de l'hydrogène du composé hydrogéné qui se combine avec l'oxygène de la base, et d'un séléniure, d'un tellurure, d'un phosphure et d'un arséniure correspondant à l'oxyde.

Nous disons que l'hydrogène est brûlé en totalité ou en partie, parce qu'il résulte de nos expériences que le phosphure et l'arséniure hydrique semblent ne perdre qu'une portion de leur hydrogène pour former une combinaison P^2H^4 ou $As^2H^4 + R$ correspondante aux amides. A une température élevée le carbure et le nitrure hydrique se comportent en présence des sels comme le ferait l'hydrogène seul, ou un mélange d'hydrogène et de carbone. A la température ordinaire, et sous l'influence de l'eau, il n'en est plus ainsi : l'ammoniaque joue le rôle de base, comparable par toutes ses propriétés aux oxydes potassique et sodique[1].

[1] Voyez le tableau *F*.

Le carbure hydrique, dans les mêmes circonstances, semble jouer dans certains sels un rôle qui lui est propre.

Le fluoride, le chloride, le brômide et l'iodide hydrique, dans leurs combinaisons avec les oxydes, donnent spécialement naissance à des composés solubles dans l'eau. Il est donc souvent fort difficile de constater les cas où la base d'un sel se trouve réduite par un composé hydrogéné, parce que le nouveau composé binaire étant soluble, on n'a que de faibles indices sur le véritable rôle de ces composés hydrogénés. Néanmoins quelques expériences paraissent établir qu'un certain nombre de sels peuvent subir une décomposition par la réduction de leurs bases, réduction qui est comparable à celle que les mêmes sels éprouvent par le sulfide hydrique. Ainsi, par exemple, il est certain que le sulfate cuivrique en dissolution dans l'eau éprouve une véritable décomposition par le chloride hydrique, bien qu'il n'y ait point de précipité. La couleur qu'affecte cette dissolution, pareille à celle d'une dissolution de chlorure cuivrique, en est une preuve suffisante. Il en est encore une autre cependant : c'est qu'une dissolution de sulfate cuivrique traitée par le chloride hydrique et évaporée laisse un dépôt cristallin de chlorure cuivrique, et que la dissolution renferme de l'acide sulfurique libre.

Cornette[1] a parfaitement bien établi qu'en faisant réagir le chloride hydrique sur quelques sels, l'acide de ces derniers pouvait être mis en liberté; il a même fait la remarque que, durant la réaction du chloride hydrique sur le sel, il y a abaissement de température. J'ai vérifié la plupart de ces expériences, et j'ai con-

[1] *Mémoires de l'Académie*, 1778, p. 44 et 333.

é en outre que, suivant que l'on fait usage d'acide entré ou d'acide étendu de son volume d'eau, on observer au moment de la réaction un abaisse-t de température, si toutefois l'acide est préalable-t étendu, et une augmentation de chaleur, si l'on a usage d'acide concentré. Mais soit qu'il y eut dévelop-ent de chaleur ou abaissement de température, en loyant un même volume d'acide et des quantités els, dans le rapport de leurs nombres proportion-, nous avons constamment remarqué qu'il y avait quantités égales de chaleur absorbées ou dégagées. sulfate zincique seul a fait exception; car l'abaisse-t de chaleur produite par la dissolution de ce sel s le chloride hydrique étendu d'eau, est sensible-t égal à la moitié de celui que l'on produit dans des onstances comparables avec des quantités propor-nelles de nitrate et de sulfate cuivrique, de nitrate le sulfate magnésique et de nitrate zincique. Voici reste quelques exemples dans lesquels la dissolution sels a été opérée dans 50 centimètres cubes d'acide or-hydrique d'une densité de 1,15.

NOMS DES SELS.	POIDS.	TEMPÉRATURE de l'acide avant l'addition du sel.	TEMPÉRATURE de l'acide après l'addition du sel.	DIFFÉRENCE en moins.
	gr.			
fate ferreux hydrique	20,90	12°,9	9°,1	3°,8
rate cuivrique *id.* . . .	19,95	13°,0	9°,3	3°,7
fate cuivrique *id.*	20,00	13°,2	9°,4	3°,8
fate magnésique *id.* . .	20	13°,4	9°,5	3°,9
fate zincique *id.*.	23,25	13°,2	11°,1	2°,1

orsque les composés hydrogénés forment avec la e un composé insoluble, il n'y a pas d'incertitude; oxydes mercureux et argentique étant facilement

réduits par le chloride hydrique, et les chlorures mercureux et argentique étant insolubles, on conçoit qu'à moins de quelques circonstances particulières les sels mercureux et argentique doivent toujours être décomposés, leurs acides mis en liberté et leurs oxydes transformés en chlorures. Plusieurs fluorures, un certain nombre de brômures et d'iodures étant insolubles dans l'eau, il est clair que le fluoride, le brômide et l'iodide hydrique produiront des précipités de fluorures, de brômures et d'iodures dans des dissolutions salines toutes les fois que l'acide déplacé n'est pas capable d'agir sur le composé binaire en présence de l'eau[1].

Dans ce que nous venons de dire de l'action des composés hydrogénés sur les sels, nous n'avons fait mention que de celle qu'ils exercent sur la base des sels, parce qu'elle est la plus naturelle, et par conséquent la plus générale; mais ces mêmes composés hydrogénés peuvent encore agir sur l'acide des sels, de manière à les ramener à un moindre degré d'oxydation ou au radical même qui lui a donné naissance. Ordinairement cette action n'a lieu que sur les sels acides, à moins que les sels neutres ne puissent passer à l'état de bi-sels, en perdant une certaine quantité d'acide.

Les acides formés par la combinaison indirecte de radicaux composés avec l'oxygène sont détruits pour la plupart dans leurs combinaisons salines, lorsqu'ils constituent des sels acides. C'est ainsi, par exemple, que l'acide chrômique dans le bi-chrômate potassique est ramené par le sulfide hydrique à l'état d'oxyde chrômique; l'hydrogène du sulfide hydrique est brûlé par l'oxygène de l'acide chrômique, et le soufre se dépose.

Les acides manganique, hyper-manganique, chlo-

[1] Voyez *Action de l'eau sur les fluorures, chlorures et brômures libres sous l'influence des acides.*

rique, brômique, iodique, sélénique et tellurique se comportent à peu près de la même manière; mais les produits de la réaction ne sont qu'imparfaitement étudiés. Nous avons établi (p. 207) qu'un certain genre de sel se forme par l'action du chloride hydrique sur le bi-chrômate potassique. Ce genre de sel est désigné par M. Péligot sous le nom de *bi-chrômate de chlorure*. L'expérience nous a fait voir qu'en faisant agir du chloride hydrique en dissolution concentrée sur du bi-chrômate potassique, il ne se forme pas trace de bi-chrômate de chlorure; il y a, au contraire, dégagement de chlore, formation de chlorure potassique, qui se dépose sous forme de cristaux, ainsi que de chlorure chrômique, que l'on reconnaît à la couleur de la dissolution. Lorsque celle-ci est étendue, les choses se passent différemment : l'acide chrômique ne perd qu'un équivalent d'oxygène et la base n'en cède point; en sorte que l'on obtient le composé $(\dot{K}\ddot{Cr} + \ddot{Cr} + Cl^2)$ correspondant de $(\dot{K}\ddot{Cr} + \ddot{Cr} + O)$. On voit donc que la composition moléculaire de ce sel adoptée par M. Péligot, outre qu'elle n'a point de composé analogue, n'a pas même pour appui les phénomènes qui se passent au contact de l'acide chloride hydrique et du bi-chrômate potassique. L'on voit aussi que, suivant les circonstances, le chloride hydrique n'agit que sur 1 éq. d'acide chrômique, et qu'alors il ne change rien à la constitution moléculaire du bi-chrômate potassique; ou bien il agit simultanément sur la base et sur l'acide, en formant deux chlorures : l'un ayant pour radical le métal de la base du sel, et l'autre le radical de l'acide. C'est par une réaction identiquement comparable à cette dernière que les chrômates argentique et plombique traités par le chloride hydrique sont transformés en chlorures plombique et argentique, avec formation de chlorure chrômique.

Action des composés non oxydés ne renfermant point d'hydrogène sur les composés oxydés.

281. L'eau exerce une grande influence dans les réactions qui ont lieu entre ces différents composés, puisqu'elle peut par son oxygène produire des composés oxydés, et par son hydrogène former avec de certains corps des composés hydrogénés, lesquels, ainsi que les composés oxydés, font fonction de bases et d'acides, et par conséquent jouent un rôle important dans les réactions. Il convient donc que nous nous livrions d'abord à l'étude de l'action qu'elle peut produire.

Les composés binaires non oxydés se comportent de manières bien différentes en présence de l'eau. Ils s'y combinent purement et simplement, souvent en proportions variables mais définies; ils peuvent s'altérer réciproquement, tantôt avec des phénomènes apparents, et tantôt avec des phénomènes qui ne sont pas immédiatement perceptibles. Certains composés forment avec l'eau des combinaisons salines : les chlorides stannique et antimonique sont dans ce cas, ainsi que les chlorures cuivrique, calcique et strontique, et beaucoup d'autres. Il nous importe moins de signaler ici ceux de ces composés qui ont été obtenus à l'état salin, que d'établir ceux qui se dissolvent dans l'eau, parce que, la dissolution ne pouvant avoir lieu sans être précédée de la combinaison, il suffit d'établir les cas de dissolution pour que le lecteur n'ait plus qu'à rechercher les circonstances convenables pour obtenir le composé défini de l'eau avec le composé non oxydé.

Parmi les sulfures, les séléniures et les tellurures métalliques, il n'y a de solubles que ceux qui correspondent aux oxydes solubles dans l'eau, c'est-à-dire les

séléniures et les tellurures potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et magnésique; les autres sont tous insolubles.

Tous les chlorures sont solubles dans l'eau, excepté les chlorures argentique et mercureux, qui sont insolubles, et les chlorures plombique et bismuthique, qui se dissolvent difficilement.

Les fluorures solubles dans l'eau sont les fluorures potassique, sodique, ammonique, argentique; les autres sont insolubles.

Les brômures et les iodures sont presque tous solubles, excepté les brômures et les iodures mercureux, mercurique, plombique, argentique, cuivreux et bismuthique.

Les phosphures, les arséniures, les nitrures et les carbures sont tous insolubles dans l'eau, ou ne peuvent être en contact avec ce liquide sans éprouver une décomposition immédiate.

Quand l'eau se trouve en présence d'un composé dont l'un des éléments a une grande tendance à s'unir, soit avec l'oxygène, soit avec l'hydrogène, elle se trouve presque toujours décomposée, et cette décomposition est immédiatement apparente, si les éléments du composé qui se trouve en contact, peuvent, par leur réunion, l'un avec l'oxygène, l'autre avec l'hydrogène, donner naissance à deux acides ou à deux bases, et si des différences existent, soit dans leur manière d'être en présence de l'eau même, soit dans leurs propriétés physiques, c'est-à-dire dans l'état qu'ils affectent, et qui peut être solide, liquide ou gazeux. Autrement, si par la dissociation des éléments de l'eau et la combinaison de ceux-ci avec les éléments du composé non oxydé que l'on met en présence, il se forme en même temps un composé *basique* et un composé *acide*, il ne peut rien y

avoir d'apparent au moment de la réaction; ce n'est que par l'intervention d'un acide ou d'une base que l'acide et la base produits pourraient être mis en liberté.

D'après ce que nous venons de dire, les fluorides, les chlorides, les brômides et les iodides phosphorique et phosphoreux doivent nécessairement décomposer l'eau; le phosphore, par son action sur l'oxygène, et les corps halogènes, par leur action sur l'hydrogène, ne laissent pas supposer qu'il puisse en être autrement. Or, comme le composé oxydé du phosphore (l'acide phosphorique) est fixe, que les combinaisons hydrogénées du fluor, du chlore, du brôme et de l'iode sont des composés jouant le rôle d'acide, et que d'ailleurs ils sont gazeux (p. 231), la séparation du fluoride, du chloride, du brômide et de l'iodide hydrique avec l'acide phosphorique a lieu à l'instant même où les composés se trouvent en présence de l'eau.

Lorsque le composé oxydé est insoluble dans l'eau, la réaction se détermine encore plus aisément. Les acides antimonique, silicique, molybdique étant insolubles dans l'eau, lorsque l'on met en contact avec l'eau les fluorides, les chlorides, les brômides et les iodides antimonique, antimonieux, silicique, borique, molybdique, il y a formation de fluoride, de chloride, de brômide et d'iodide hydrique, ainsi que des acides antimonique ou antimonieux, silicique, tungstique et molybdique qui sont insolubles.

$Cl^{10}Sb^2$ étant en contact avec l'eau, 10 vol. de chlore exigent 10 vol. d'hydrogène pour se transformer en chloride hydrique, et 10 vol. d'hydrogène correspondant à 5 vol. d'oxygène, on obtient l'oxacide correspondant au chloride.

En effet, $\left.\begin{matrix} Cl^{10}Sb^2 \\ H^{10}O^5 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Cl^{10}H^{10} = 5 \text{ éq. chloride hydrique.} \\ O^5\ Sb^2 = 1 \text{ éq. acide antimonique.} \end{matrix}\right.$

Lorsqu'au lieu de faire agir sur l'eau un composé qui lonne naissance à deux acides, on met en contact avec e liquide un composé qui peut produire deux bases, i séparation des deux composés peut encore avoir lieu. insi, par exemple, les phosphures, les arséniures et s nitrures des métaux qui décomposent l'eau à la empérature ordinaire, donnent tous pour résidu un xyde de ces métaux, et il y a dégagement de phoshure, d'arséniure ou de nitrure hydrique (ammoiaque).

Les composés qui dissocient les éléments de l'eau, en lonnant naissance à des acides, sont les fluorides, les hlorides, les brômides, les iodides, les sulfides, les élénides, les tellurides silicique, borique, et les fluorides, les chlorides, les brômides et les iodides antimonique, antimonieux, arsénieux[1], molybdique et tungstique dont les *oxacides* sont insolubles; ceux au contraire dont les *oxacides* sont solubles, sont les fluorides, les chlorides, les brômides et les iodides phosphoreux et phosphorique, chrômique et manganique. Il est des composés qui n'agissent sur les éléments de l'eau que par l'évaporation de ce liquide; tels sont les hlorures manganique, ferrique, chrômique, aluminique et glucinique. On ne sait même pas si en dissoluion dans l'eau, ces corps se trouvent à l'état d'hydrohlorates ou de chlorures. Certaines réactions, entre utres celle de l'éther sulfurique sur le chlorure ferique, lequel éther jouit de la propriété d'enlever le hlorure ferrique à l'eau qui le tient en dissolution, ont pencher en faveur de l'existence des chlorures.

[1] Le sulfide arsénieux décompose l'eau par l'ébullition; car en le aisant bouillir dans une petite fiole, on constate facilement le dégaement du sulfide hydrique, au moyen d'un papier imprégné de sel lombique, qui noircit lorsqu'on l'expose à la vapeur qui se dégage.

Cependant par l'évaporation on obtient pour résidu les oxydes ferrique, chrômique, etc., et il y a dégagement de chloride hydrique. Maintenant que nous avons établi, en termes généraux, l'action de l'eau sur les composés non oxydés, nous allons chercher à démêler celle qui peut avoir lieu entre un composé oxydé binaire quelconque et un composé non oxydé. Pour cela, il faut s'assurer, 1° si le composé oxydé a pris naissance directement ou indirectement; 2° s'il fait fonction d'acide ou de base. Relativement au composé non oxydé, il faut savoir, 1° s'il a pour radical un métalloïde ou un métal décomposant l'eau, et quelle est la tendance de ces corps pour l'oxygène; 2° si le corps (—) de ce composé se combine facilement avec l'hydrogène. Enfin, il est nécessaire aussi de connaître les conditions dans lesquelles ces corps composés peuvent réagir, et de ne point confondre les réactions qui ont lieu sur des corps anhydres avec celles qui s'opèrent sous l'influence de l'eau. Des phénomènes très-nombreux peuvent s'observer : tantôt l'on voit des réactions que l'on est porté à envisager comme de véritables combinaisons; tantôt ce sont des phénomènes de doubles déplacements, lesquels sont simples, ou se compliquent par la présence de l'eau, lorsqu'on opère au contact de ce liquide; tantôt enfin il y a des altérations : quand le composé oxydé est détruit, l'oxygène se porte alors sur un élément seulement ou sur les éléments du composé non oxydé pour former des combinaisons nouvelles.

Examinons à présent ceux de ces phénomènes que produiront les différentes classes de composés.

282. *Composés sulfurés, séléniés et tellurés en présence des composés oxydés du premier ordre.* Les sulfides, les sélénides et les tellurides arsénieux et arsénique, phos-

phorique, molybdique, tungstique, etc., peuvent, ainsi que nous l'avons établi § 156, se combiner aux oxydes (+), (tableau *F*), et former des sulfo-sels, des séléni-sels et des telluri-sels[1].

Les sulfures métalliques en présence de certains oxydes sont capables d'en opérer la décomposition : le soufre du sulfure se porte sur le métal de l'oxyde, et il y a en même temps formation d'un nouvel oxyde et d'un nouveau sulfure. Ce genre d'action s'effectue sous l'influence de l'eau ou sous l'influence du feu, et la double décomposition est déterminée par l'ordre de tendance du soufre pour les deux métaux durant les circonstances de l'opération.

Les sulfures barytique, strontique, potassique, sodique se décomposent lorsqu'on les chauffe avec les oxydes cuivrique et ferrique[2] : il y a formation des oxydes barytique, strontique, potassique, sodique, lithique, solubles, et précipitation des sulfures cuivrique et ferreux; car dans l'ordre de tendance des métaux pour le soufre, le cuivre et le fer occupent le premier rang. Les mêmes phénomènes s'observent encore entre ces deux oxydes et les séléniures et tellurures correspondant aux sulfures cités plus haut.

Si les sulfures, les séléniures et les tellurures, au lieu de se trouver en contact avec un oxyde, se trouvaient au contraire en présence d'un acide, et si d'ailleurs ils avaient pour base un métal appartenant à l'une des classes de métaux qui décomposent l'eau, ou bien il ne se passerait rien, ou bien il y aurait oxydation ; celle-ci s'opérerait soit par l'action directe de l'oxacide, soit par son action indirecte, l'eau s'étant trouvée en présence et servant

[1] Le composé insoluble qui se produit dans la fabrication de la soude artificielle, doit être une combinaison d'oxyde et de sulfure.

[2] L'oxyde ferrique doit être hydraté.

de corps oxydant. Il ne se passerait rien si l'acide n'était pas susceptible de céder de l'oxygène. Les acides borique, silicique et phosphorique n'abandonnent que très-difficilement leur oxygène; conséquemment les composés sulfurés n'éprouvent aucune altération de la part de ces acides. Les composés sulfurés, séléniés et tellurés subissent l'oxydation directe des acides, si ces derniers sont formés par voie indirecte; car le soufre, le sélénium et le tellurure se combinant directement avec l'oxygène, enlèvent ce corps à tout composé formé indirectement. C'est pourquoi les acides sulfurique, sélénique, tellurique, chlorique, brômique, iodique, arsénique, chrômique et manganique, qui sont produits par la combinaison indirecte de l'oxygène, doivent tous oxyder les sulfures, les séléniures et les tellurures, en les tranformant tantôt en sulfates, séléniates et tellurates, tantôt en oxydes ou même en de nouveaux composés salins, si les sulfates, séléniates, etc., ne peuvent exister.

L'acide sulfurique en contact avec du sulfure mercurique passe en partie à l'état d'acide sulfureux et en partie à l'état de sulfate mercurique.

Les sulfures cuivrique et plombique en présence de l'acide nitrique absorbent tous deux de l'oxygène, et sont transformés en sulfates.

L'acide chrômique en présence de ces mêmes composés passe à l'état d'oxyde chrômique, et l'oxygène que celui-ci abandonne se comporte en leur présence comme s'il était libre. Enfin l'oxydation des composés qui nous occupent en cet instant a presque toujours lieu par l'acide, lorsqu'en place d'un sulfure séléniure décomposant l'eau, l'on a un sulfure dont le métal n'en opère pas la décomposition, ou qu'au lieu de sulfure séléniure on emploie un sulfide sélénide métallique ou métalloïdique. Lorsqu'à l'action d'un acide sur un sul-

fure, un séléniure et un tellurure on substitue celle d'*un oxyde formé indirectement* ou celle d'*un suroxyde*, il y a encore oxydation du sulfure, du séléniure, parce que, dans cette circonstance l'oxygène devenant libre par une élévation de température, il agit sur ces composés non oxydés comme nous l'avons établi § 271.

L'oxydation des composés sulfurés, séléniés et tellurés peut se faire en vertu de l'oxygène de l'eau, lorsque le métal est susceptible d'en opérer la décomposition. Il faut alors examiner si dans ces circonstances l'acide qui se trouve en présence de l'eau et du sulfure n'est pas capable d'oxyder par lui-même le corps métallique et le composé hydrogéné qui prendra naissance plus tard. Si cela ne peut avoir lieu, il y aura oxydation du métal, des sulfures, des séléniures et des tellurures aux dépens de l'oxygène de l'eau; combinaison de cet oxyde avec l'acide, et combinaison de l'hydrogène de l'eau avec le soufre, le sélénium et le tellure. Les sulfures, les séléniures et les tellurures barytique, strontique et calcique traités par des acides étendus d'eau, tels que les acides sulfurique et nitrique, donnent naissance à des sulfates et des nitrates barytique, strontique, calcique, ferrique, etc., avec dégagement de sulfide, de sélénide ou de telluride hydrique.

Ces réactions sont quelquefois difficiles à prévoir. L'acide carbonique chasse le sulfide hydrique des sulfures potassique et sodique, et cependant le sulfide hydrique chasse à son tour l'acide carbonique d'un carbonate.

283. *Composés sulfurés, séléniés et tellurés en présence des oxy-sels.* L'action que ces composés exercent sur les oxy-sels produit des phénomènes de double décomposition, qui se manifestent entre la base du sel et le sulfure, ou simplement des phénomènes d'altération,

c'est-à-dire d'oxydation, laquelle a lieu aux dépens de l'oxygène de l'acide.

Les sulfures, les séléniures et les tellurures des métaux de la première section décomposent les sels dont les oxydes n'appartiennent pas à cette section. Conséquemment l'action sulfurante de ces composés est plus grande que celle du sulfide, du sélénide et du telluride hydrique, qui n'altèrent qu'un certain nombre de dissolutions salines.

Les dissolutions de sels ferreux, manganeux, cobaltique, niccolique, qui ne sont pas décomposables par le sulfide hydrique, le sont au contraire par les sulfures alcalins. Il y a formation de sulfure ferreux, manganeux, cobaltique et niccolique, en même temps que le métal du soufre passe à l'état d'oxyde et se combine avec l'acide de ces sels. Un sulfure alcalin en dissolution dans l'eau peut être représenté par $H^2S + RO$. Or, ce composé étant en présence du sulfate ferreux, $\ddot{S}Fe$, il y a combinaison de RO avec l'acide sulfurique, et H^2S se trouvant en présence de l'oxyde ferreux, il y a réduction de l'oxyde, formation d'eau et de sulfure ferreux. D'après cette manière de voir, il faut d'abord admettre la décomposition de l'eau, lorsque le sulfure alcalin se trouve en sa présence, de manière à obtenir $RO + H^2S$; puis il faut reconstituer l'eau dans l'action secondaire qui se produit. On pourrait donner une explication plus simple de ce phénomène; il suffirait de considérer le sulfure comme dissous dans l'eau, et l'on aurait en présence et en dissolution un oxacide, un oxybase et un sulfure. Recherchant alors la base la plus puissante qui pourrait se former et le métal qui dans les circonstances de l'opération doit rester de préférence en combinaison avec le soufre, on trouve, en s'appuyant de ce que nous avons dit (§ 223) que l'oxyde

ait fonction de base plus puissante, et (§ 282) fer se combine avec le soufre. Par conséquent le potassique doit décomposer le sulfate ferreux, nant naissance à du sulfate potassique et à du ferreux, d'après l'équation $\dddot{S}Fe$ $SK = \dot{K}\dddot{S}$ so- et SFe insoluble.

sulfures, les séléniures et les tellurures alcalins isent des phénomènes semblables avec tous les il ne faut en excepter que les dissolutions de sels eux, uranique, chrômique, céreux, yttrique, alu- ique, glucinique et thorique : car ces dernières dis- tions salines ne sont point précipitées à l'état de sul- , mais au contraire à celui d'oxyde, lequel est mis liberté. Ces dissolutions se comportent donc comme acides qui déterminent la décomposition de l'eau présence du sulfure. Il y a dégagement de sulfide drique et oxydation du métal. L'oxyde une fois formé comporte comme s'il était libre, c'est-à-dire qu'il nd à déplacer la base du sel. Il est d'autant plus cer- in que cette réaction se passe ainsi, que le précipité btenu par l'addition d'un sulfure alcalin dans une de s dissolutions, étant recueilli et analysé, ne renferme s la plus petite quantité de soufre. Dans les recher- hes analytiques il est souvent très-important de savoir i le précipité est constitué par un sulfure ou par un xyde, sans avoir besoin pour cela de l'isoler. On ar- ve facilement à ce résultat en partant des considé- tions suivantes : toutes les fois qu'un oxyde est pré- pité en présence de l'acide tartrique, il se forme un rtrate double, sur lequel la base précipitante n'a au- ne action (§ 370). Or, sachant que les dissolutions lines sont décomposées de deux manières par un sul- re alcalin, qu'il y a formation d'un oxyde ou d'un sul- re, il faut, pour distinguer une dissolution précipi-

tant à l'état de sulfure d'aveç une dissolution q
cipite à l'état d'oxyde, ajouter préalablement u
taine quantité d'acide tartrique, ou mieux en
tartrate ammoniaque ou potassique. Dès lors, si
solution devait précipiter à l'état d'oxyde, il n'y
plus de précipité, tandis que si elle devait don
sulfure, la sulfuration n'en aurait pas moins lieu
obtiendrait un précipité de sulfure. Exemples :
zincique et aluminique sont tous deux précip
blanc par le sulfure ammonique; mais le sel alun
cesse d'être précipité si l'on a préalablement aj
l'acide tartrique, tandis que le sel zincique con
être précipité à l'état de sulfure.

Les sulfures qui se produisent par la décomp
des dissolutions salines, au moyen des sulfur
lins, étant capables de faire fonction d'acide p
port à ces derniers, peuvent s'y combiner et
des composés solubles. Ces réactions se faisant j
lement dans les laboratoires, parce que c'est p
que l'on arrive le plus facilement, et souvent n
plus sûrement, à la détermination d'un métal
séparation d'avec les autres métaux, nous croyo
de présenter ici, sous forme de tableau, les sels
sont pas précipités par les sulfures alcalins, ceu
sont, et, parmi ces derniers, ceux qui sont pr
à l'état d'oxydes.

…olutions non précipitées par les …fures, les séléniures et les tel…ures alcalins.			Sels potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et magnésique.
…récipités …es sulfu… …les sélé… …es et les …rures al…s.	A l'état d'oxydes…		Sels aluminique, glucinique, thorique, chrômique, vanadique, uranique, uraneux, cérique et yttrique.
	A l'état de sulfures, etc.	Insolubles dans un excès de sulfure alcalin.	Sels ferreux, ferrique, manganeux, manganique, cobaltique, niccolique, zincique, cadmique, plombique, bismuthique, cuivrique, argentique, mercurique et mercureux.
		Solubles dans un excès de sulfure alcalin.	Sels stannique, stanneux, antimonique, aurique, platinique, palladique, iridique, rhodique et osmique.

…rsque le radical d'une dissolution saline est en… dans une combinaison sulfurée, cette dissolution …point précipitée par les sulfures alcalins. Personne …ute de l'existence du fer dans le sang; cependant …dissolution de sulfure ammonique n'en décèle pas …s petite quantité, non plus que tous les réactifs …dans les cas ordinaires, servent à reconnaître la …nce du fer; d'où nous concluons que le fer dans …g est évidemment engagé dans une combinaison …le soufre fait partie.

…rsque les sulfures, les séléniures et les tellurures se …ent en contact avec des sels dont les acides sont …nts par eux-mêmes, il y a presque toujours oxy…n. Les bi-sulfates potassique et sodique, le sulfate …urique, les séléniates et les tellurates; les bi-arsé-

niates, les nitrates, les nitrites, les chlorates, les chlorites, les brômates, les bi-chrômates et souvent les chrômates sont susceptibles d'agir comme oxydants sur les sulfures, les séléniures et les tellurures, et les éléments s'oxydent comme il a été établi (§ 268 à § 273); tantôt se forment deux nouveaux sels, tantôt un sel seulement et un nouveau composé oxydé, et tantôt enfin un sel et un métal. Dans beaucoup de circonstances cette propriété oxydante est mise à profit dans les traitements auxquels on soumet les minérais, et l'on fait particulièrement usage de nitrate potassique.

Le sulfure cobaltique chauffé avec du bi-sulfate potassique est transformé en sulfate cobaltique et en sulfate potassique, lesquels ne subissent aucune altération. Le soufre du sulfure passe à l'état d'acide sulfureux, en se combinant avec l'oxygène de l'acide sulfurique. Le sulfure molybdique traité par du nitrate mercurique se transforme en gaz sulfureux, en oxyde nitrique et en oxygène; du mercure et de l'acide molybdique restent pour résidu.

Le sulfure argentique chauffé avec du nitrate potassique se transforme en sulfate potassique et en argent métallique par l'oxydation du soufre du sulfure, qui passe à l'état d'acide sulfurique. Le séléniure plombique mélangé avec du nitrate sodique se transforme en séléniate sodique et en oxyde plombique, qui devient libre ou reste en combinaison avec une partie de la base du nitrate. Il suffit donc, comme on le voit, de savoir si un acide a pris naissance indirectement, pour être à même de prévoir que les sulfures, les séléniures et les tellurures peuvent s'oxyder aux dépens de l'acide d'un sel, en se rappelant toutefois que le soufre ne décompose pas l'acide sulfurique lorsque celui-ci est engagé dans une combinaison avec un oxyde alcalin à l'état de sel neutre, tan-

s qu'il le décompose toujours lorsque cet acide entre ns la formation des bi-sels.

284. *Composés phosphorés, arséniés, borés, séléniés, rbonés en présence des composés oxydés des premier, uxième et troisième ordres.* L'action qu'exercent ces mposés est peu connue sous le point de vue des ubles décompositions qui peuvent avoir lieu. L'ordre tendance du phosphore, de l'arsenic, du bore et carbone pour les différents corps simples n'est nulnent étudié. Les phosphures et les arséniures n'étant s solubles dans l'eau (§ 281), on n'a pu, comme avec sulfures, les séléniures et les tellurures alcalins, étuer l'action des phosphures et des arséniures corresondants sur les oxydes et sur les sels. Tout ce que l'on it des réactions qui peuvent avoir lieu entre ces comsés, se rattache à des phénomènes d'altération ou utôt d'oxydation. Le phosphore, l'arsenic, le bore, silicium et le carbone se combinant facilement avec xygène, les composés binaires de ces corps doivent écessairement réagir aussi sur un certain nombre de mposés oxydés, et cela d'autant plus vivement que radicaux auxquels ils peuvent être unis exerceront jà par eux-mêmes une action très-grande sur les mposés oxydés.

Le tableau *F* (p. 154) nous fait connaître les comsés formés directement et ceux qui l'ont été indictement. Nous avons établi (§ 164 à § 194) l'action la chaleur sur les composés salins, d'où l'on peut nclure qu'il n'est qu'un petit nombre de composés ydés qui puissent résister à l'action désoxydante des osphures, des arséniures, des borures et des siliciures.

Parmi les composés binaires du premier ordre, on rencontre que les oxydes terreux (*aluminique, gluiique*) qui soient de nature à résister à l'action réduc-

trice des phosphures, des arséniures, des borures
silicures et des carbures; et parmi les sels, les sili
les phosphates et les borates dont les bases sont
ductibles par les mêmes composés, se trouvent
dans ce cas.

285. *Composés fluorurés, chlorurés, brômurés,
rés en contact avec les composés oxydés binaires d
mier et deuxième ordres.* De ce que le chlore, le
et l'iode ne forment point de combinaison direct
l'oxygène, on peut conclure que les réactions q
ront lieu entre les composés fluorés, chlorurés
et les composés oxydés n'offriront que rareme
phénomènes d'altération, mais le plus souvent de
nomènes de déplacement. Les phénomènes d'oxy
que l'on sera dans le cas de constater seront dépe
de l'action que l'oxygène exerce sur les radica
composés fluorés, chlorurés, etc.

Les composés chlorurés et brômurés s'unissen
l'eau (§ 281), et forment des combinaisons dé
Il n'y a donc pas de raison pour que d'autres c
sés oxydés que l'eau ne puissent, par rapport
mêmes composés, jouer un rôle semblable à celu
liquide.

Le chlorure mercurique en contact avec l
mercurique, le chlorure antimonique avec l'ox
même radical, le chlorure plombique et l'oxyde
bique, le chlorure calcique avec l'oxyde calciqu
ment tous des combinaisons. Pourquoi n'obtie
on pas aussi un grand nombre de combinaison
genre, soit entre les composés chlorurés et les c
sés oxydés, soit entre ces derniers et les compos
murés et iodurés?

Toutes les fois que les caractères des élémen
l'on fait concourir à la formation d'un composé

conservés, il sera facile de connaître l'arrangement de ces éléments dans le composé; mais il n'en sera plus ainsi lorsque ces caractères seront tellement changés qu'il sera difficile de reconnaître et d'isoler les corps qu'on aura mis en présence.

En 1833 nous avons fait connaître par un mémoire présenté à l'Académie, que le bi-sulfate potassique en présence d'un chlorure alcalin attaque vivement le platine, qu'il y a dégagement de gaz sulfureux. En 1836 M. Henri Rose a obtenu des combinaisons particulières, en faisant arriver de la vapeur d'acide sulfurique anhydre sur des chlorures alcalins. Ces composés nous semblent pouvoir être représentés dans leur composition par $\dot{K}\dddot{S} + (\ddot{S} + Cl^2)$, c'est-à-dire comme du sulfate uni avec de l'acide chloro-sulfurique, correspondant du composé $\dot{K}\dddot{Cr} + (\ddot{Cr} + Cl^2)$. L'on s'explique alors que ces composés chauffés donnent naissance à de l'acide sulfureux et à du chlore; que, traités par l'eau, ils puissent produire un grand dégagement de chloride hydrique; car l'action de la chaleur doit avoir pour effet de décomposer en ses éléments celle des parties constituantes du sel qui est susceptible d'être décomposée. Or, l'acide sulfurique étant décomposable lui-même en 2 vol. $\acute{S}$ et en 1 vol. d'oxygène, son correspondant doit l'être à son tour par 2 vol. $\acute{S}$ et par 2 vol. de chlore. Quant à l'action de l'eau, ce composé doit par son hydrogène enlever les 2 vol. de chlore, et par son oxygène transformer $\acute{S}$ en acide sulfurique, d'après la formule $\bar{S}Cl^2 + H^2O = \begin{Bmatrix} S+O \\ Cl^2H^2 \end{Bmatrix}$; *mais l'eau ne peut exercer aucune action sur le sulfate.*

Si, comme un certain nombre d'expériences peuvent le faire penser, il ne se trouve que 1 éq. d'acide

$\ddot{S}$ pour 1 éq. de chlore, la constitution de ces sels doit être représentée par $K \ddot{S} Cl^2$; mais l'on comprend difficilement alors que M. Rose ait pu en dégager tout l'acide chloride hydrique par la simple action d'une faible quantité d'eau ou tout le chlore, en soumettant ce composé à l'action d'une chaleur suffisamment prolongée. Ce sujet mérite donc un nouvel examen.

Les chlorures, les brômures et les iodures en contact avec les composés oxydés peuvent faire naître des phénomènes de double déplacement, lesquels sont déterminés soit par l'insolubilité du chlorure, du brômure et de l'iodure, soit au contraire par la solubilité relative de l'oxyde, comparativement à celle du fluorure, du chlorure, du brômure et de l'iodure, soit par la tendance qu'ont certains fluorures et chlorures de passer à l'état de fluides élastiques, soit enfin par la présence de l'eau, qui détermine des doubles décompositions entre ses éléments et ceux du fluorure, du chlorure, du brômure et de l'iodure lorsqu'ils sont en présence.

La plupart des chlorures, des brômures et des iodures et un grand nombre de fluorures étant solubles dans l'eau, et les oxydes étant au contraire généralement insolubles dans ce liquide (§ 147), il en résulte que lorsque l'on ajoute à un fluorure, à un chlorure, à un brômure et à un iodure un oxyde métallique, il y a double décomposition et précipitation d'un nouvel oxyde, absolument comme s'il s'agissait de l'action d'un oxyde sur un oxy-sel (§ 223). Ainsi le chlorure ferrique traité par de l'oxyde calcique se transforme en chlorure calcique, et l'oxyde ferrique est mis en liberté; de l'iodure ferrique traité par l'oxyde potassique, est transformé en iodure potassique soluble et en oxyde ferrique qui se précipite. Quand l'oxyde est soluble et que les composés chlorurés, brômurés et iodurés le sont éga

lement, il y a à étudier l'ordre de solubilité, ainsi que cela a déjà été établi pour les oxy-sels (§ 233).

Les chlorures barytique et sodique sont solubles dans l'eau; mais le premier se sépare plus facilement sous forme de cristaux. Par conséquent, en mettant en contact de l'oxyde barytique et du chlorure sodique, il peut se former une certaine quantité de chlorure barytique cristallisée, tandis que l'oxyde sodique reste en dissolution.

Si l'on n'opère point sous l'influence de l'eau ou si les composés chlorurés, brômurés et iodurés sont insolubles, on peut encore produire des phénomènes de décomposition, en mettant ces derniers composés en contact avec des oxydes. Le chlorure argentique et l'oxyde calcique étant en contact se décomposent mutuellement par l'action de la chaleur : il y a alors formation de chlorure calcique et d'oxyde argentique; mais celui-ci ne pouvant exister sous l'influence d'une température élevée (§ 163), il reste pour résidu de l'argent métallique.

Les chlorures, les brômures, etc., en contact avec certains oxacides anhydres, lesquels ne peuvent ni opérer une double décomposition, ni agir comme oxydants, n'éprouvent aucune altération de la part de ces acides; mais lorsque l'eau intervient, la décomposition peut avoir lieu. Ainsi les chlorures sodique et potassique peuvent, l'un et l'autre, être mis en présence de l'acide silicique sans éprouver la moindre altération, pourvu qu'ils soient à l'état anhydre; ils se décomposent, au contraire, s'ils sont sous l'influence de la vapeur d'eau. On voit, d'après les belles expériences de M. Thénard et Gay-Lussac, qu'un mélange d'acide silicique et de chlorure sodique peut résister à la température la plus élevée sans qu'on remarque la moindre décomposition; et celle-ci a lieu

instantanément lorsqu'on fait arriver un courant de vapeur d'eau sur ce même mélange chauffé au rouge; car il y a dégagement de chloride hydrique et formation de silicate sodique. Lorsqu'un oxacide anhydre et de l'oxygène se trouvent en présence d'un fluorure, d'un chlorure, d'un brômure et d'un iodure, dont le radical est d'une oxydation facile, il peut y avoir formation d'un oxy-sel et dégagement de fluor, de chlore, de brôme et d'iode. Ces phénomènes d'oxydation ne peuvent avoir lieu, ainsi que nous l'avons établi (§ 276), que par l'action qu'exerce le radical du composé chloruré, brômuré et iodûré sur l'oxygène, et par la tendance de leurs oxydes à jouer le rôle de base salifiable. A ces phénomènes l'on peut ajouter l'action du chlore, du brôme et de l'iode sur le radical simple ou composé du composé oxydé en présence duquel ils se trouvent.

Lorsqu'on traite les suroxydes potassique, sodique et barytique par les chlorides, les brômides, les iodides phosphoreux, phosphorique et arsénieux, il y a formation de chlorures, de brômures et d'iodures potassique et sodique. L'oxygène provenant du suroxyde décomposé se porte sur le phosphore et sur l'arsenic, et donne lieu à du phosphate et à de l'arséniate. Cette action s'effectue avec un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Dans ces réactions l'on voit le fluor, le chlore, le brôme et l'iode agir sur les radicaux et sur les oxydes comme s'ils étaient libres. D'une autre part, le phosphore et l'arsenic produisent sur les oxydes une action plus ou moins semblable à celle que ces deux corps exercent isolément, à l'état libre, sur les composés oxydés.

Lorsque le composé oxydé fait fonction d'acide, il faut étudier la tendance pour l'oxygène qu'a le radical du composé formé par le corps halogène, voir s'il peut l'enlever au radical composé de l'acide, examiner quelle

est la tendance de l'oxyde qui se produit pour l'acide en présence duquel il se trouve. Du brômure et de l'iodure potassique et sodique en contact avec de l'acide sulfurique anhydre ou hydraté, donnent naissance à un dégagement de brôme, d'iode et d'acide sulfureux, quelquefois même, si les circonstances sont favorables, l'acide sulfureux se combine avec l'iode.

Cette altération peut être représentée de deux manières : ou bien on admet qu'une première action détermine la décomposition de l'eau, et qu'une seconde contribue à la reformation de ce composé; ou bien, au contraire, l'on n'admet point la décomposition de l'eau, mais une simple oxydation du potassium par l'oxygène de l'acide sulfurique.

Premier cas, entre $KI^2 + \dddot{S} + H^2O$

- *Première phase.* $KI^2 + H^2O = \dot{K},\ I^2H^2$
- *Seconde phase.* $\dot{K}, H^2I^2 + 2\dddot{S} =$
  - $\dot{K}\dddot{S}$ = sulfate potassique.
  - H^2O = 2 vol. vapeur d'eau.
  - $\ddot{S}$ = 2 vol. gaz sulfureux.
  - I^2 = 2 vol. vapeur d'iode.

Second cas, entre $KI^2 + 2\dddot{S}$ =
- $\dot{K}\dddot{S}$ = sulfate potassique.
- $I^2 + \ddot{S}$ = 2 v. vap. d'iode et 2 v. gaz sulfureux.

En présence des oxy-sels, les composés chlorurés, brômurés et iodurés produisent des réactions qui rentrent complétement dans celles que nous avons étudiées en parlant de la manière d'agir des oxy-sels entre eux; par conséquent il peut y avoir des phénomènes de décomposition et d'altération. Les doubles décompositions sont également prévues par l'insolubilité ou la solubilité relative des composés qui peuvent naître, ou bien suivant la fusibilité ou la volatilité des composés, et cela d'après les circonstances physiques de

tant à l'état de sulfure d'avec une dissolution qui précipite à l'état d'oxyde, ajouter préalablement une certaine quantité d'acide tartrique, ou mieux encore de tartrate ammoniaque ou potassique. Dès lors, si la dissolution devait précipiter à l'état d'oxyde, il n'y aurait plus de précipité, tandis que si elle devait donner un sulfure, la sulfuration n'en aurait pas moins lieu, et l'on obtiendrait un précipité de sulfure. Exemples : les sels zincique et aluminique sont tous deux précipités en blanc par le sulfure ammonique; mais le sel aluminique cesse d'être précipité si l'on a préalablement ajouté de l'acide tartrique, tandis que le sel zincique continue à être précipité à l'état de sulfure.

Les sulfures qui se produisent par la décomposition des dissolutions salines, au moyen des sulfures alcalins, étant capables de faire fonction d'acide par rapport à ces derniers, peuvent s'y combiner et former des composés solubles. Ces réactions se faisant journellement dans les laboratoires, parce que c'est par elles que l'on arrive le plus facilement, et souvent même le plus sûrement, à la détermination d'un métal et à sa séparation d'avec les autres métaux, nous croyons utile de présenter ici, sous forme de tableau, les sels qui ne sont pas précipités par les sulfures alcalins, ceux qui le sont, et, parmi ces derniers, ceux qui sont précipités à l'état d'oxydes.

Dissolutions non précipitées par les sulfures, les séléniures et les tellurures alcalins			Sels potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et magnésique.
Sels précipités par les sulfures, les séléniures et les tellurures alcalins	A l'état d'oxydes		Sels aluminique, glucinique, thorique, chrômique, vanadique, uranique, uraneux, cérique et yttrique.
	A l'état de sulfures, etc.	Insolubles dans un excès de sulfure alcalin.	Sels ferreux, ferrique, manganeux, manganique, cobaltique, niccolique, zincique, cadmique, plombique, bismuthique, cuivrique, argentique, mercurique et mercureux.
		Solubles dans un excès de sulfure alcalin.	Sels stannique, stanneux, antimonique, aurique, platinique, palladique, iridique, rhodique et osmique.

Lorsque le radical d'une dissolution saline est engagé dans une combinaison sulfurée, cette dissolution n'est point précipitée par les sulfures alcalins. Personne ne doute de l'existence du fer dans le sang; cependant une dissolution de sulfure ammonique n'en décèle pas la plus petite quantité, non plus que tous les réactifs qui, dans les cas ordinaires, servent à reconnaître la présence du fer; d'où nous concluons que le fer dans le sang est évidemment engagé dans une combinaison dont le soufre fait partie.

Lorsque les sulfures, les séléniures et les tellurures se trouvent en contact avec des sels dont les acides sont oxydants par eux-mêmes, il y a presque toujours oxydation. Les bi-sulfates potassique et sodique, le sulfate mercurique, les séléniates et les tellurates; les bi-arsé-

niates, les nitrates, les nitrites, les chlorates, les chlorites, les brômates, les bi-chrômates et souvent les chrômates sont susceptibles d'agir comme oxydants sur les sulfures, les séléniures et les tellurures, et les éléments s'oxydent comme il a été établi (§ 268 à § 273); tantôt se forment deux nouveaux sels, tantôt un sel seulement et un nouveau composé oxydé, et tantôt enfin un sel et un métal. Dans beaucoup de circonstances cette propriété oxydante est mise à profit dans les traitements auxquels on soumet les minérais, et l'on fait particulièrement usage de nitrate potassique.

Le sulfure cobaltique chauffé avec du bi-sulfate potassique est transformé en sulfate cobaltique et en sulfate potassique, lesquels ne subissent aucune altération. Le soufre du sulfure passe à l'état d'acide sulfureux, en se combinant avec l'oxygène de l'acide sulfurique. Le sulfure molybdique traité par du nitrate mercurique se transforme en gaz sulfureux, en oxyde nitrique et en oxygène; du mercure et de l'acide molybdique restent pour résidu.

Le sulfure argentique chauffé avec du nitrate potassique se transforme en sulfate potassique et en argent métallique par l'oxydation du soufre du sulfure, qui passe à l'état d'acide sulfurique. Le séléniure plombique mélangé avec du nitrate sodique se transforme en séléniate sodique et en oxyde plombique, qui devient libre ou reste en combinaison avec une partie de la base du nitrate. Il suffit donc, comme on le voit, de savoir si un acide a pris naissance indirectement, pour être à même de prévoir que les sulfures, les séléniures et les tellurures peuvent s'oxyder aux dépens de l'acide d'un sel, en se rappelant toutefois que le soufre ne décompose pas l'acide sulfurique lorsque celui-ci est engagé dans une combinaison avec un oxyde alcalin à l'état de sel neutre, tan-

tous dans ceux qui ont été étudiés sur les oxy-sels: ainsi les chlorures cuivreux et stanneux peuvent ramener les sels ferriques à l'état de sels ferreux; le chlorure stanneux ramène les sels titaniques à l'état de sels titaneux, et les sels mercureux, mercuriques et auriques à l'état métallique. Le chlorure ferreux en présence de quelques dissolutions salines se comporte de la même manière, en faisant passer l'oxyde du sel à un degré inférieur d'oxydation ou à l'état métallique.

Sous l'influence d'une température élevée les phénomènes sont plus difficiles à prévoir, et ont été, il faut le dire, très-peu étudiés.

Lorsque le bi-chrômate potassique est en contact avec du chlorure sodique et l'acide sulfurique, il y a formation d'acide chlor-oxy-chrômique et de sulfate, c'est-à-dire que 1 éq. d'oxygène appartenant à l'oxyde chrômique se combine avec le sodium, et produit une base qui s'unit avec l'acide sulfurique; le chlore mis en liberté se combine avec $Cr\,O^2$ pour former le composé $Cr\,O^2 + Cl^2$. En prenant $\dot{K}\,\dddot{Cr}^2 + 2\,Na\,Cl^2 + 3\,\dddot{S}$, on obtient $\dot{K}\dddot{S} + 2\,Na\,\dddot{S} + 2\,(\ddot{Cr} + Cl^2)$, et l'on peut être sûr qu'il ne se produit pas autre chose; nouvelle preuve que ces composés ne sont pas des bi-chrômates de chlorures.

En chauffant certains oxy-sels avec le fluorure, le chlorure, l'iodure et le brômure ammonique, le fluor, le chlore, le brôme et l'iode se combinent avec les radicaux bases des sels; en sorte que l'ammonium, devenant libre, réagit, en raison de sa nature complexe et de l'hydrogène, l'un des éléments qui le constitue, sur l'oxygène de l'acide et produit de l'eau qui se dégage avec le nitrogène; il en résulte que le radical de l'acide est souvent mis en liberté.

Le séléniate potassique chauffé avec du chlorure am-

monique se transforme en chlorure potassique, en eau, en sélénium et en nitrogène, d'après l'équation ci-après :

$\dot{S}e\,\dot{K} + Cl^2\,H^8\,N^2 = Cl^2\,K$ fixe, $H^8\,O^4$ gazéifiable, Se sublimable, N^2 gazeux.

C'est par une altération de ce genre que l'on peut, d'après M. Soubairan, se procurer facilement le nitrogène (azote). Selon ce chimiste, en calcinant dans une cornue deux parties de nitre avec une partie de chlorure ammonique, on obtient un dégagement abondant de nitrogène, accompagné de vapeur d'eau, et il reste pour résidu du chlorure potassique. En admettant que tout le chlore du chlorure ammonique se porte sur le potassium, il doit se dégager en même temps que le nitrogène, 2 vol. d'oxygène auxquels il manque 4 vol. d'hydrogène, pour disparaître à l'état d'eau, comme on peut le voir par l'équation ci-après :

$Cl^2(H^8\,N^2) + \dot{K}\dddot{N} = H^8\,O^4 + Cl^2K + N^4$ et enfin 2 vol. d'oxygène en excès.

Nous ne nous sommes point assuré si ces 2 vol. d'oxygène accompagnent réellement le nitrogène. Néanmoins nous avons lieu de croire que cette question doit être étudiée de nouveau; car, en employant du nitrate potassique et du chlorure ammonique en proportions telles que l'hydrogène de ce dernier pût passer à l'état d'eau au moyen de l'oxygène du nitrate, nous devions obtenir, en reconnaissant pour vraie la composition de ces sels, outre le nitrogène, une certaine quantité de chlore. En effet, $3\,Cl^2\,(H^8\,N^2) + 2\,\dot{K}\dddot{N} = (K^2Cl^6H^{24}N^{10}O^{12})$ venant à réagir, devaient produire $H^{24}O^{12} + Cl^4\,K^2$, et en même temps dégager 10 vol. de nitrogène et 2 vol. de chlore. Ce dernier corps a effectivement été mis en liberté, mais non pas dans le rapport qu'indique la formule.

conservés, il sera facile de connaître l'arrangement de ces éléments dans le composé; mais il n'en sera plus ainsi lorsque ces caractères seront tellement changés qu'il sera difficile de reconnaître et d'isoler les corps qu'on aura mis en présence.

En 1833 nous avons fait connaître par un mémoire présenté à l'Académie, que le bi-sulfate potassique en présence d'un chlorure alcalin attaque vivement le platine, qu'il y a dégagement de gaz sulfureux. En 1836 M. Henri Rose a obtenu des combinaisons particulières, en faisant arriver de la vapeur d'acide sulfurique anhydre sur des chlorures alcalins. Ces composés nous semblent pouvoir être représentés dans leur composition par $\dot{K}\ddot{S} + (\ddot{S} + Cl^2)$, c'est-à-dire comme du sulfate uni avec de l'acide chloro-sulfurique, correspondant du composé $\dot{K}\dddot{Cr} + (\ddot{Cr} + Cl^2)$. L'on s'explique alors que ces composés chauffés donnent naissance à de l'acide sulfureux et à du chlore; que, traités par l'eau, ils puissent produire un grand dégagement de chloride hydrique; car l'action de la chaleur doit avoir pour effet de décomposer en ses éléments celle des parties constituantes du sel qui est susceptible d'être décomposée. Or, l'acide sulfurique étant décomposable lui-même en 2 vol. $\ddot{S}$ et en 1 vol. d'oxygène, son correspondant doit l'être à son tour par 2 vol. $\ddot{S}$ et par 2 vol. de chlore. Quant à l'action de l'eau, ce composé doit par son hydrogène enlever les 2 vol. de chlore, et par son oxygène transformer $\ddot{S}$ en acide sulfurique, d'après la formule $\ddot{S}Cl^2 + H^2O = \begin{Bmatrix} \ddot{S} + O \\ Cl^2 H^2 \end{Bmatrix}$; mais l'eau ne peut exercer aucune action sur le sulfate.

Si, comme un certain nombre d'expériences peuvent le faire penser, il ne se trouve que 1 éq. d'acide

oxydes, l'oxyde potassique décomposé par le fer et le potassium mis en liberté? qu'en voyant le soufre agir sur les oxydes, en les transformant tantôt en gaz sulfureux et tantôt en sulfures métalliques, l'on pourrait démontrer un phénomène opposé dans l'action de l'oxygène sur les sulfures, puisqu'un certain nombre de ces derniers, étant soumis à l'action de l'oxygène, sont transformés en gaz sulfureux et en oxydes? et qu'enfin, après avoir établi la décomposition du carbonate potassique par l'oxyde calcique, l'on pourrait également opérer la décomposition du carbonate calcique par l'oxyde potassique? Ce sont là tout autant de réactions qui prouvent qu'il ne suffit pas seulement d'avoir établi la manière d'être d'un corps A, par rapport aux éléments d'un composé BC, mais qu'il faut connaître en outre l'action isolée des éléments BC sur les composés AB et AC, etc. Cette étude doit inévitablement conduire à reconnaître que la plupart des réactions chimiques peuvent être réalisées de manière à présenter des résultats complétement opposés, et qu'elles dépendent moins, comme on l'a pensé jusqu'à présent, d'une force particulière qui suppose une action déterminée, que des conditions physiques sous l'influence desquelles les corps se trouvent mis en présence. D'après cela, nous devrions donc examiner l'action de tous les corps simples sur les composés binaires du premier ordre, ceux-ci étant seuls ou en présence d'un corps étranger faisant fonction d'acide ou de base, parce que la présence ou l'absence de tel ou tel corps composé peut modifier beaucoup la réaction. Les sulfures en contact avec l'oxygène en sont un exemple frappant; soumis à l'action oxydante de l'air, ils sont grillés plus ou moins complétement, et fournissent tantôt du gaz sulfureux et un oxyde, tantôt du gaz sulfureux et un

métal, tantôt enfin du gaz sulfureux et un oxy-sulfure, ou bien un sulfate. Ces mêmes sulfures se comportent plus simplement en présence d'un oxacide stable dans les circonstances de l'opération, parce que le métal du sulfure tend à former avec l'oxygène une base salifiable dont la formation est provoquée par l'acide qui se trouve en contact, et le soufre se comporte comme s'il était libre en passant à l'état de gaz sulfureux. Une étude de ce genre n'a point encore été commencée; en sorte que nous ne connaissons même que quelques faits isolés, comparativement au grand nombre de ceux qui pourraient être connus. L'on sait bien que tous les sulfures, les séléniures, les tellurures, les phosphures et les arséniures sont attaqués par le chlore, le brôme et l'iode; mais l'on ne connaît qu'imparfaitement les produits auxquels ils donnent naissance. Dans plusieurs circonstances on croirait que les éléments des sulfures, des séléniures, des tellurures, des phosphures et des arséniures se comportent comme s'ils étaient libres, c'est-à-dire qu'il y a formation de chlorures, de brômures et de iodures métalliques, et de chlorides, de brômides et de iodides sulfureux, sélénieux, phosphoreux ou phosphoriques. D'autres fois, et notamment dans l'action du chlore sur les sulfures, il y a combinaison pure et simple du chlore avec ces différents composés, ou bien déplacement partiel du soufre, combinaison de ce dernier corps avec le chlore et union des deux composés chlorurés, dont l'un a pour radical le soufre du sulfure et l'autre le métal qui lui était uni. Ce sont les sulfures stannique et antimonique qui présentent ce caractère au plus haut degré.

Quant à l'action que le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore et l'arsenic exercent à leur tour sur les composés fluorés, chlorurés, brômurés, etc., on ne la

connaît encore qu'imparfaitement. Ce que l'on sait très-bien cependant, c'est que la vapeur de phosphore décompose à chaud les fluorures, les chlorures, les brômures et les iodures mercureux ou mercurique; qu'il y a formation de phosphure mercurique et dégagement de fluoride, de chloride, de brômide et de iodide phosphoreux. On sait de même que le phosphore en contact avec une dissolution de chlorure aurique peut aussi s'emparer du chlore pour produire du chloride phosphoreux; mais l'or est précipité à l'état métallique, parce que dans ces circonstances-là le métal ne peut point s'unir avec le phosphore. On voit par l'action que le phosphore exerce sur les chlorures mercurique et mercureux combien il serait intéressant de connaître l'action de tous les corps simples sur les composés binaires, et de savoir comment se comportent le soufre, le sélénium et le tellure en présence des sulfures, des séléniures et des tellurures. Ces derniers composés, correspondant aux oxydes, peuvent, comme eux, faire fonction de radicaux, par rapport au soufre, au sélénium et au tellure. Ceux-ci peuvent aussi exercer une action de déplacement, car tous les corps n'ont pas pour les différents corps simples une égale tendance à former des combinaisons; en sorte que le soufre peut chasser de leurs combinaisons le sélénium et le tellure, comme aussi, à leur tour, ces derniers corps peuvent chasser le soufre d'un sulfure.

Enfin, ce que nous disons de l'action de ces derniers, s'appliquant naturellement à tous les autres corps sans exception, l'on peut se faire une idée du nombre immense de travaux que nécessite ce genre de recherches.

Les carbures peuvent être décomposés par tous les métalloïdes qui se combinent directement avec leurs radicaux : ils sont plus particulièrement attaqués par

le chlore, le brôme et l'iode, qui s'emparent du radical; mais ces corps ne se combinant pas avec le charbon dans les circonstances où l'on opère, ce dernier est mis en liberté.

Les alliages en contact avec les métalloïdes semblent au premier abord se comporter avec eux comme s'ils étaient libres; cependant il n'en est pas tout à fait ainsi, puisque la présence de deux métaux peut modifier l'action qu'un corps étranger pourrait exercer sur l'un d'eux, et cela de telle manière, qu'un métal qui isolé n'est point attaquable par un corps, le devient lorsqu'il est allié, ou bien s'il produisait plusieurs composés, il n'en formera plus qu'un. Enfin, des métaux étant alliés se combinent successivement aux métalloïdes d'après l'ordre de leur plus grande tendance pour ces corps.

On reconnaît assez généralement que toutes les fois qu'il est possible de fondre des métaux ensemble, on peut les allier; mais on n'a point examiné si des déplacements peuvent s'effectuer lorsqu'on ajoute un métal à un alliage. D'après nos propres expériences nous croyons pouvoir établir que les métaux se déplacent aussi bien les uns par les autres que le font les autres corps simples. En effet, si à un alliage de plomb et d'étain on ajoute 1 éq. de cuivre pour 1 éq. d'étain, il se formera un alliage d'étain et de cuivre en proportion définie d'une densité plus faible que celle du plomb. Cet alliage, qu'il soit fondu ou à l'état solide, reste séparé du plomb, lequel ne renferme plus ni étain ni cuivre. Ainsi donc, de l'étain qui serait contenu dans du plomb pourrait en être enlevé par du cuivre, et du cuivre contenu dans du plomb peut être enlevé par l'étain. Ces résultats prouvent évidemment que les métaux forment entre eux des combinaisons, et que celles-ci peuvent être décomposées par d'autres métaux, lesquels agissent en

déterminant de véritables phénomènes de déplacement. Si l'étude des matières qui devraient composer ce chapitre n'est pas encore faite, et si nous avons été obligés de nous borner à présenter quelques faits épars, disons du moins de quelle manière nous concevons cette étude et comment nous l'avons commencée.

Il faut, à notre avis, chercher à établir l'ordre d'oxydation, de chloruration, etc., de tous les métalloïdes et de tous les métaux, en prenant ces derniers d'abord isolément, puis ensemble. Il convient ensuite de constater l'action qu'un corps A exerce sur l'oxygène, à l'état libre, et dans toutes les principales combinaisons qu'il peut former. Il reste à étudier après cela l'action de l'oxygène sur ce même corps A à l'état libre, et dans tous les composés auxquels il est capable de donner naissance. En opérant ainsi pour tous les corps, et surtout en précisant les conditions physiques de l'expérience, il est presque certain qu'on parviendrait à saisir des lois qui jusqu'ici ont échappé aux chimistes : ceux-ci, toujours préoccupés d'ailleurs de l'idée que les réactions chimiques ont pour cause une force particulière distincte de l'attraction universelle, qui pour les uns s'appelle *affinité*, pour les autres *électricité*, n'ont pas toujours été conduits à expérimenter dans des circonstances fixes et déterminées ; conditions sans lesquelles il nous paraît impossible d'établir quelque chose de durable et de véritablement scientifique. L'avenir de la science dépend bien plus de l'étude et d'une juste appréciation des faits qui existent, que de la découverte de nouveaux corps simples ou composés dans lesquels on se plaît d'habitude à constater des caractères exceptionnels, comme si la matière n'était pas *une* et soumise à l'influence de lois universelles qui la régissent.

CHAPITRE XV.

SUR L'ÉTAT DES CORPS DANS LA NATURE.

287. Fixés sur le sens que l'on doit attacher au mot de *corps élémentaire*, dont nous avons admis l'existence dès le commencement de cet ouvrage, et sachant que tous nos efforts, toutes nos tentatives sur la matière qui frappe nos sens directement et indirectement, n'ont jamais pour résultat que de la ramener à l'un ou l'autre des cinquante-quatre corps considérés comme simples, il nous reste à rechercher comment et dans quel état ces corps simples se rencontrent dans la nature; à examiner, d'après les propriétés chimiques que nous leur connaissons, et d'après les influences générales auxquelles ils sont soumis, quels sont ceux de ces corps qui peuvent y exister libres, et ceux au contraire qui ne s'y trouvent qu'en combinaison. Quant à ces derniers, il faut voir s'ils sont tous à un même ordre de combinaison, et s'il en est autrement pour quelques-uns il faut tâcher d'en découvrir la cause. Enfin, il nous reste à considérer si tous les corps qui se rencontrent au sein de la terre, et ceux qui se trouvent à sa surface, y sont placés au hasard, ou s'ils ne sont pas plutôt soumis à des lois qui les régissent et les maintiennent en équilibre les uns avec les autres.

Que nous examinions la nature dans son ensemble ou dans ses détails, c'est partout la même harmonie; partout nous avons occasion d'admirer l'incomparable sagesse et la puissance du Créateur de l'univers. Nos

regards se portent-ils sur les couches de terrain qui composent notre sphère terrestre, nous pouvons constater qu'elles ne sont point toutes de même nature, qu'elles se distinguent les unes des autres par un ordre régulier de superpositions, qui s'observe et se reproduit constamment, en quelque lieu que ce soit, dans toutes les couches qui appartiennent à une même époque de formation; tout, jusqu'aux débris de matières organiques, prouve la relation intime qui existe entre les corps.

Quand de ces faits généraux on passe aux détails, on n'est pas moins frappé des relations qui existent entre les corps et de leur subordination; car l'existence d'un corps dans une certaine couche de terrain entraîne toujours comme conséquence la présence d'un autre corps qui a plus ou moins de rapport avec lui. C'est ainsi que le minéralogiste conclut souvent de la nature de la gangue à l'espèce minérale, ou l'inverse, c'est-à-dire de l'espèce minérale à la gangue.

Le sulfate barytique accompagne toujours le sulfure antimonique, et réciproquement; le sélénium accompagne aussi toujours le tellure; le chlore est toujours accompagné par le brôme et l'iode. En résumé l'on peut dire que l'existence d'un corps est en quelque sorte subordonnée à celle d'un ou de plusieurs autres corps; que la formation, la vie de l'un dépend de la formation et de la vie de l'autre. Cette proposition, toute hardie qu'elle puisse paraître au premier abord, n'en découle pas moins de l'observation, et de plus elle est la conséquence nécessaire de l'admission de ce principe : *la matière est une, elle ne peut ni augmenter ni diminuer de poids.* Si la matière qui compose notre globe terrestre, celle qui l'enveloppe, ne peut ni augmenter ni diminuer de poids, on est naturellement conduit à reconnaître aussi que le

corps se mettent sans cesse en équilibre en réagissant les uns sur les autres; de telle sorte que, par une cause quelconque, l'équilibre n'est pas plutôt rompu sur un point, qu'une cause opposée à la précédente rétablit cet équilibre. S'il en était autrement, et que les mêmes influences pussent continuellement s'exercer dans un sens, sans que d'autres influences opposées pussent avoir lieu en même temps, l'harmonie de la nature, cette œuvre immense, admirable du Créateur, aurait bientôt disparu pour faire place au désordre, à la confusion, puis à une mort générale.

L'homme, ainsi que les animaux, ne vivent pas seulement des aliments dont ils se nourrissent, ils tirent encore leur existence de l'un des principes de l'air (l'oxygène), dont la dépense pour un seul homme se monte, terme moyen, à 750 litres par jour, ce qui rend irrespirable 3750 litres d'air.

A cette quantité d'oxygène, indispensable à la respiration de l'homme et des animaux, vient encore s'ajouter l'oxygène nécessaire à la combustion. Ainsi toute la chaleur artificielle que nous produisons pour les différents besoins de la vie, enlève une quantité d'oxygène non moins prodigieuse. L'on peut s'en faire une juste idée en songeant que 1 kil. de bois sec enlève à l'air en s'y brûlant 970 lit. d'oxygène, et rend irrespirable 4850 lit. d'air; 1 kil. de charbon consume 1840 lit. d'oxygène, et rend irrespirable 9200 lit. d'air[1].

En voyant l'oxygène disparaître en quantité telle que l'énumération n'en est pas possible, nous pourrions concevoir des craintes pour notre existence, si nous ne savions qu'une cause opposée à la précédente, une cause

[1] Le nitrogène étant impropre à la respiration et représentant quatre cinquièmes de l'air, chaque volume d'oxygène qui disparait rend nécessairement irrespirable cinq fois son volume d'air.

réparatrice doit reproduire des effets également opposés, et que, par cela même que notre existence est subordonnée à certains corps, celle d'autres êtres doit être subordonnée à la nôtre, et qu'ainsi peut se maintenir l'équilibre. Depuis plus de quarante ans que l'on sait faire l'analyse de l'air, l'on n'a pas pu constater le moindre changement dans sa composition ; toujours on l'a trouvé en volume = à 21 d'oxygène et 79 d'azote. Or, si la composition de l'air ne change pas, et que journellement il y ait une grande quantité d'oxygène employé, il faut absolument que ce dernier corps soit restitué à l'air d'une manière quelconque.

On voit, en étudiant les conditions d'existence des végétaux, que leur vie est dépendante de la nôtre, comme la nôtre est subordonnée à la leur. Les végétaux ont besoin pour vivre de l'acide carbonique, qui se produit durant la respiration des hommes et des animaux : ils enlèvent à cet acide tout le carbone et une partie de son oxygène ; l'autre partie d'oxygène devient libre et nous est restituée.

Si les plantes ne dégagent qu'une portion de l'oxygène qui se trouve dans l'acide carbonique formé pendant la respiration de l'homme et des animaux ou au sein de nos foyers, il faut encore qu'une autre quantité d'acide carbonique contribue à maintenir la composition de l'air. En effet, nous verrons un peu plus loin, dans ce chapitre même, que cet acide peut être formé autrement que par l'oxygène de l'air.

Un examen attentif de tous les phénomènes qui se déroulent sous nos yeux, nous prouve qu'il y a vie de relation entre tous les êtres, et mouvement dans toute la matière ; que rien, en un mot, ne reste immobile ; que tout ce que nous voyons actuellement se produisait aussi dans des temps très-reculés et se produira

peut-être éternellement, et qu'enfin une même puissance régit la matière : puissance sublime, dont il ne nous est pas donné de concevoir l'essence! Dans nos laboratoires nous avons beau soustraire la matière à son action, en la plaçant dans des conditions *anormales*, et nous enorgueillir de pouvoir former avec elle des combinaisons diverses que la nature ne nous offre pas, tôt ou tard cette même matière finira par retourner à son état primitif, par redevenir ce qu'elle était déjà. Le chimiste dans ses travaux de laboratoire est comparable au jardinier, qui sait modifier ses plantes tant par la nature du terrain qu'il leur assigne, que par la température du milieu ambiant au sein duquel il les fait respirer; il en change momentanément la forme ou la couleur. Mais cette modification, qui n'est qu'artificielle, cesse dès que la main de l'homme abandonne à eux-mêmes la semence et l'arbrisseau; car que l'on mette en terre les pepins d'une poire recueillie sur l'arbre greffé, le produit n'en sera qu'un sauvageon.

En cherchant à nous faire une idée des phénomènes naturels considérés sous le point de vue chimique, et à nous représenter l'état des corps dans la nature, nous aurons grand soin d'écarter autant que possible les hypothèses; car, sujettes à être renversées, elles entraînent tôt ou tard avec elles dans leur chute l'édifice auquel elles avaient servi de fondement. C'est de la matière telle que nos procédés d'analyse nous la font connaître que nous partirons; et c'est l'étude de ses propriétés, celle des transformations qu'elle subit sous nos yeux, soit dans la nature, soit dans nos laboratoires, qui nous servira à expliquer les modifications qu'elle a éprouvées dans des temps reculés, et celles qu'elle éprouve encore journellement. Notre tâche ainsi définie, nous nous abstiendrons d'aborder des questions qui sont et qui

seront probablement toujours au-dessus de la portée de notre intelligence; et en restant dans le domaine des faits, dont l'étude présente tant de sujets intéressants pour la philosophie de la nature, nous n'imiterons pas quelques personnes, lesquelles, dans leur désir de vouloir tout expliquer, sont allées jusqu'à donner une théorie de la formation de notre planète, qu'ils ont improvisée pour ainsi dire, comme si cela eût été aussi aisé que d'improviser une boule de neige au moyen de la vapeur d'eau soumise à une cause refroidissante quelconque.

En matière de science, Lavoisier reconnaissait deux manières de se représenter les objets. « Dans l'une, di« sait-il[1], l'on remonte des phénomènes aux causes qui « les ont produits; dans l'autre l'on suppose la cause, « et l'on fait voir que les phénomènes présentés par « l'observation cadrent exactement avec cette suppo« sition. » Tâchons de ne pas nous écarter de ces règles.

Depuis la croûte supérieure de notre terre jusqu'aux plus grandes profondeurs auxquelles il nous soit donné de pénétrer, nous remarquons des amas distincts de matières, qu'on appelle *roches*, et qui sont *homogènes* ou *hétérogènes*. Il est facile de se convaincre que la formation des unes est le résultat d'une action chimique déterminée par l'effet d'une température très-élevée, et que celle des autres doit au contraire être attribuée à des dépôts qui se sont faits successivement et à des degrés de chaleur où la matière n'a pu entrer en fusion, tantôt par une action purement chimique ou purement mécanique, ou tantôt par une action à la fois chimique et mécanique. Enfin il est encore d'autres roches dont la cause de formation est difficile à déterminer, parce

[1] *Mémoires de l'Académie*; 1789, p. 351.

que d'une part elles ont conservé l'empreinte de l'action du feu, et parce que de l'autre elles possèdent une grande partie des caractères qui appartiennent aux roches formées par dépôts.

L'hétérogénéité des premières (de formation ignée) n'est pas toujours apparente, mais elle n'en est pas moins réelle; car, pour qu'il y eût homogénéité dans des roches de formation *ignée*, il faudrait que la chaleur qui a agi sur tous leurs éléments eût trouvé ceux-ci sous un même état de combinaison : c'est là le seul cas possible où ces divers éléments auraient pu se combiner entre eux et donner naissance à un composé unique, et partant homogène, ce qui n'a pas lieu, ainsi que nous le verrons plus tard. Quand bien même cette impossibilité chimique n'existerait pas, il serait encore difficile d'admettre qu'un arrangement entre des substances si nombreuses, déterminé sous l'influence d'une température très-élevée, eût pu continuer d'avoir lieu par le refroidissement de la masse. C'est par ces raisons que l'hétérogénéité des roches de formation ignée doit nécessairement être admise. Il faut l'attribuer, 1° à ce que les corps, qui se trouvaient en présence au moment de la formation de ces roches, n'existaient point au même état de composition et ne pouvaient exister sous cet état dans des circonstances qui étaient les mêmes pour tous. Les corps restant donc libres d'après cette règle, *que les combinaisons n'ont lieu qu'entre des corps du même ordre*, leur séparation a dû se faire; 2° à ce que, pendant la fusion et le refroidissement lent d'une masse de matière si énorme, il doit s'être opéré entre les corps des arrangements et des séparations déterminés, non-seulement par l'inégale tendance des corps les uns pour les autres, mais encore par une différence de densité.

L'hétérogénéité des roches par dépôts chimiques n'est qu'accidentelle ; si elle s'observe, c'est quand des causes mécaniques ont pu s'exercer pendant ou après la formation de ces roches.

Quant aux roches, dont la formation est évidemment due à une cause mécanique, elles sont toutes homogènes considérées physiquement, parce que les corps se sont placés d'après leurs propriétés physiques, c'est-à-dire suivant leur volume, leur densité, etc. Chimiquement leur hétérogénéité est évidente, parce que la cause physique qui a contribué à leur formation a agi sur des substances chimiques de nature bien différente. Enfin leur hétérogénéité peut aussi dépendre d'une action chimique qui aurait eu lieu postérieurement à leur formation.

Les géologues ont parfaitement distingué ces diverses espèces de roches, pour lesquelles ils ont établi des divisions nombreuses, que nous rappellerons brièvement ici, afin de pouvoir nous en servir au besoin.

Les roches sont appelées *neptuniènes* et *plutoniques* ; ces dernières sont même distinguées entre elles par des noms spécifiques : ainsi l'on dit *roches plutoniques anciennes* ou *modernes*.

Les roches sont encore dites *roches stratifiées* et *roches non stratifiées*. Elles sont réunies suivant l'ordre de superposition dans lequel on les rencontre le plus souvent dans la nature, et surtout suivant les espèces minérales ou organiques fossiles qu'on y trouve, et alors elles constituent des groupes qu'on appelle *terrains*. Ce dernier mot reçoit plusieurs acceptions. Quand on veut faire allusion aux différentes périodes de formation qui constituent la croûte terrestre, l'on fait suivre le mot *terrain* des adjectifs suivants : *primitif, secondaire* et *tertiaire*, pour distinguer trois grandes

époques. Faisant allusion aux causes ou aux circonstances qui ont présidé à la formation d'une roche ou d'une série de roches, le mot *terrain* reçoit encore une autre acception : on dit alors *terrains volcanique, de sédiment, de transport, lacustre, d'eau douce, marin.* Enfin l'on fait allusion aux espèces minérales ou organiques fossiles par les dénominations ci-après : *terrains métallifère, carbonifère, coquillers, magnésifère*, etc. La période pendant laquelle une série de roches s'est formée dans les mêmes circonstances, est désignée sous le nom de *formation*. Exemple : *formation jurassique*, pour rappeler la période durant laquelle ce terrain a pris naissance.

En parlant des espèces minérales, nous serons dans le cas de spécifier les couches de terrain dans lesquelles on les rencontre. Or, pour éviter toute confusion, nous adopterons le système de classification établi par M. Labèche, en donnant un extrait du tableau de cet auteur sur les différents modes de classifications des terrains, tableau qui se trouve aux pages 46 et 47 de son précieux *Manuel de géologie.*

DIVISION DES TERRAINS dans le système de M. BROGNIART.		DIVISION DES TERRAINS dans le système DE M. LABÈCHE.			
PÉRIODE JOVIENNE.	Terrains alluviens et lysiens.	1er groupe. *Moderne.*	Détritus de différentes sortes, produits par les causes qui agissent encore aujourd'hui (*îles madréporiques; travertino*, etc.).		
	Terrains clysmiens.	2e groupe. *Des blocs erratiques.*	*Blocs de transport, gravier*, couvrant des collines et des plaines, où ils paraissent avoir été amenés par des forces plus puissantes que celles qui agissent maintenant (*groupe provisoire*).		
PÉRIODE SATURNIENNE.	Terrains ysémiens thalassiques.	3e groupe. *Supercrétacé.*	Dépôts de divers genres supérieurs à la craie : tels qu'en Angleterre le *crag*, les *couches de l'île de Wight*, l'*argile de Londres*, *l'argile plastique;* en France, les *couches marines* et d'*eau douce* des environs de Paris.	Terrains stratifiés supérieurs ou fossilifères.	TERRAINS STRATIFIÉS.
	Terrains ysémiens pélagiques (*non compris le lyas*).	4e groupe. *Crétacé.*	1. *Craie; 2. grès vert supérieur; 3. gault; 4. grès vert inférieur:* auxquels il est convenable de réunir, 1. l'*argile* dite *Weald;* 2. le *sable de Hasting;* 3. les *couches de Purbeck.*		
		5e groupe. *Oolitique.*	Terrains désignés ordinairement sous le nom d'*oolite*, en y comprenant le *lyas.*		
	Terrains ysémiens abyssiques.	6e groupe. *Du grès rouge.*	1. *Marnes rouges* ou *marnes irisées; 2. muschelkalk; 3. grès rouge; 4. zechstein; 5. conglomérat rouge.*		
		7e groupe. *Carbonifère.*	1. *Terrain houiller; 2. calcaire carbonifère; 3 vieux grès rouge.*		
	Terrains hémilysiens.	8e groupe. *De la grauwacke.*	1. *Grauwacke* en couches épaisses et schisteuses; 2. *calcaire* de la grauwacke; 3. *schiste argileux* de la grauwacke, etc.		
		9e groupe. *Fossilifère inférieur.*	Différents schistes, souvent entremêlés de réunion de roches stratifiées, semblables à celles qui se rencontrent dans les terrains non stratifiés.		
	Terrains agalysiens	Aucun ordre de superposition déterminé.	Différentes roches schisteuses et beaucoup de masses cristallines stratifiées, comme *gneis, protogynes*, etc.	Terrains stratifiés inférieurs ou non fossilifères.	
	Terrains pyrogénés modernes. Terrains typhoïniens ou ignés anciens.	*Roches volcaniques, trapéennes, serpentineuses* et *granitiques.*	Laves anciennes et modernes: *trachyte, basalte, grandstein, cornéennes, porphyres pyroxéniques et amphiboliques, serpentine, roches de diallage, siénite, phorphyre, quarzifère, granite*, etc.	TERRAINS NON STRATIFIÉS.	

A cet examen physique de la matière qui compose notre globe terrestre, et d'après lequel on a établi les divisions géologiques, faisons succéder l'examen chimique des différents corps, afin que nous puissions partir des données qu'il nous aura fournies pour suivre la matière et l'étudier dans les diverses transformations qu'elle subit. Les nombreuses épreuves analytiques auxquelles on l'a soumise, nous prouvent qu'il est dans la nature certaines substances qui y sont prédominantes et qui y jouent un grand rôle, tandis que d'autres, si l'on en juge d'après les faibles proportions dans lesquelles elles se trouvent, ne semblent pas y jouer un rôle aussi important.

Les corps de la première catégorie sont : l'*oxygène*, l'*hydrogène*, le *carbone*, le *nitrogène*, le *silicium*, l'*aluminium*, le *calcium*, le *magnésium*, le *soufre*, le *chlore*, le *potassium*, le *sodium*, le *fluor*, le *phosphore*, le *fer* et le *manganèse*. D'après des calculs approximatifs ces substances représenteraient presque la totalité de la matière qui nous est connue, tant celle qui est à l'état liquide en dissolution dans l'eau, que celle qui sert à constituer les substances organiques ou qui composent l'atmosphère au milieu de laquelle nous vivons. Ainsi donc trente-huit autres corps, que nous considérons comme simples ou élémentaires, n'auraient qu'une faible importance, ou bien n'auraient point encore été découverts dans des gisements qui leur seraient propres, car on ne peut se dissimuler que nous n'avons qu'une idée très-superficielle de la structure intérieure de la terre.

Nous venons de dire que tous les corps ne peuvent exister au même état dans la nature, tâchons maintenant de le prouver, en tenant compte des réactions auxquelles les corps donnent naissance par leur contact.

L'oxygène, avons-nous dit, est le corps qui prédom dans la nature; tous les autres corps sont donc sou à son influence, soit directement, parce qu'ils sont contact avec l'oxygène gazeux ou en dissolution d l'eau; soit indirectement, parce qu'ils se trouvent présence de composés oxydés; ainsi donc pour connaî quels sont les corps simples qui peuvent se rencont libres, il suffit de se rappeler quels sont les corps ne se combinent avec l'oxygène qu'à l'état naissant, bien ceux qui s'y combinant directement, ne réagiss qu'à de certains degrés de température.

Le *nitrogène*, ne se combinant avec l'oxygène d'une manière indirecte, peut se rencontrer à l'état bre. En effet, il représente en volume les soixante-d neuf parties de l'air que nous respirons. S'il se r contre à l'état oxydé, ce ne peut être ni à l'état d'ox nitreux, parce que celui-ci se dissout dans l'eau et les bases lui font subir des altérations, ni à l'état d'ox nitrique, parce que ce corps ne peut exister en p sence de l'oxygène sans se transformer en vapeur treuse, laquelle réagit immédiatement sur les bas Ce ne pourra donc être qu'à l'état d'acide nitrique plutôt de nitrate.

Le *carbone* se combine directement avec l'oxygè mais la combinaison n'ayant lieu qu'à une températu élevée, ce corps peut donc se rencontrer à l'état lib En combinaison avec l'oxygène il est beaucoup p répandu, car l'acide carbonique est l'un des produ qui se dégagent durant la respiration de tous les a maux. L'acide carbonique s'exhale des plantes penda la nuit à de certaines époques de la végétation. Il se gage aussi des fissures de la terre ainsi que de l'ea qui en jaillit quand elle est saturée de ce gaz.

Le carbone étant l'un des éléments qui constitue

les matières organiques, il peut se trouver en combinaison avec l'hydrogène au nombre des produits qui résultent de la décomposition des matières organiques.

Le *soufre*, lorsqu'il est libre, peut exister en présence de l'oxygène sans s'y combiner, pourvu que la température ne soit pas trop élevée; d'où il résulte que le soufre peut se rencontrer à l'état libre dans la nature. Oxydé, on le trouve toujours à l'état de sulfate, et ce n'est qu'accidentellement qu'il se rencontre à l'état d'acide sulfureux. Parmi tous les autres corps simples que nous rencontrons à l'état natif, il n'y a plus que le mercure, l'argent, l'or, le platine, le palladium, le rhodium et l'iridium, et, dans des circonstances particulières, le cuivre, le plomb et le bismuth; en un mot, les métaux qui ne se combinent avec l'oxygène que dans des conditions déterminées ou par voie indirecte, ou bien enfin les métaux dont les oxydes se réduisent facilement, même lorsqu'ils sont à l'état salin.

Les autres corps simples ne se rencontrent jamais qu'en combinaison, soit parce qu'ils forment avec l'oxygène des combinaisons directes à la température ordinaire, soit parce qu'ils ne peuvent exister en présence des corps simples ou composés sans réagir sur eux.

Le fluor, le chlore, le brôme et l'iode ne se combinent pas directement avec l'oxygène; en sorte qu'on pourrait les rencontrer libres dans la nature comme les précédents, s'ils ne jouissaient pas de la propriété de réagir à la température ordinaire sur la plupart des corps simples, sur l'eau, sur les bases et sur les carbonates.

Le *phosphore*, se combinant directement avec l'oxygène à la température ordinaire, ne peut se rencontrer qu'à l'état oxydé. Or, comme tous ses composés oxydés sont ordinairement ramenées à l'état d'acide phos-

phorique, c'est en définitive à l'état de phosphate
nous rencontrons le phosphore dans la nature, à m
qu'il n'y soit dans un état particulier, comme lor
fait partie de substances organiques en combin
avec le carbone et l'hydrogène.

L'*hydrogène* et l'*oxygène* mis en contact se c
nent, soit par l'effet d'une étincelle électrique, so
l'influence physique de certains corps. L'hydrogè
peut donc exister libre dans la nature; il s'y t
uni avec l'oxygène constituant l'eau, avec le car
l'oxygène et le nitrogène, comme élément des
stances organiques: peut-être y est-il encore à
d'eau oxygénée; mais c'est ce qui n'est point
prouvé.

Les métaux autres que les métaux précieux,
que le cuivre et le plomb, n'existent pas libres d
nature, soit parce qu'ils ne peuvent être en pr
de l'air ou de l'eau aérée sans s'oxyder; exemp
potassium, le sodium, le barium, le strontiu
calcium, le magnésium, l'aluminium, le gluci
l'yttrium, le cérium, l'urane et le fer; soit parce
présence des corps étrangers ils subissent des oxyd
qu'ils n'auraient point éprouvées étant isolés; te
le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc, qui se r
trent presque toujours en combinaison.

Maintenant, si nous recherchons parmi les cor
oxydés quels sont ceux qui peuvent se rencontrer
de composés binaires du premier ordre, et ceux a
traire qui ne se trouvent qu'à l'état de composés
binaires du second ordre, nous trouvons que le
miers ne sont que des *bases faibles;* exemple : les
aluminique, ferrique, chrômique et *bismuthique;*
acides faibles ne pouvant former des combinaison
l'aide d'une température élevée; exemple : les

ue, silicique et *carbonique;* ou enfin des *suroxydes;* ple : *suroxydes manganique* et *plombeux*. Quelque-ıais accidentellement, on peut rencontrer des bases ccupent la limite entre les bases les plus puissantes plus faibles; exemple: les *oxydes cuivrique* et *cui-* Tous les autres composés oxydés ne peuvent se ıtrer qu'à l'état de composés binaires du second ou de sels. Les acides *sulfurique, sélénique, ni-, chrômique, tungstique, molybdique, vanadique, que* et *phosphorique,* n'existent dans la nature qu'en naison avec les bases.

oxydes potassique, sodique, lithique, barytique, ique, calcique, magnésique, cérique, yttrique, ue, uranique, ferreux, manganeux, plombique, que, cobaltique et niccolique, se trouvent au sein terre; mais ne pouvant y exister libres, on les ıtre toujours à l'état salin, c'est-à-dire en com-on avec l'un ou l'autre des acides ci-dessus men-s.

sociation même de telle ou telle base avec tel ou le n'est nullement arbitraire; elle est subordon-° aux conditions physiques dans lesquelles les seront formés; car dans un terrain de forma-née on ne rencontre jamais de sel constitué par de obtenu indirectement; 2° à l'insolubilité des sés; car dans les formations par dépôts on ne tre la baryte et la strontiane qu'à l'état de car-ou de sulfate, précisément en raison de l'inso-é des composés; 3° à l'influence chimique des qui peuvent se trouver en présence; car, à peu ptions près, on ne rencontre de sels solubles que ont les bases ne sont point déplacées par les car-s calcique et magnésique, lesquels sont très-ré-s. Ainsi jusqu'ici l'acide nitrique n'a été rencontré

qu'en combinaison avec les oxydes potassique, sodiqu lithique, calcique et magnésique, parce que tous l autres nitrates sont décomposables par les carbonat ou les sulfates des bases calcique et magnésique, et cel même à froid.

On peut dire que dans les terrains ignés on ne re contre que des acides fixes, unis avec des bases fixe à moins que la roche ne renferme un excès d'aci également fixe, circonstance qui peut donner de la st bilité à une base qui n'en aurait pas par elle-même, ne contienne un excès de base fixe, laquelle, par nature, serait capable de donner de la stabilité à acide instable par lui-même. Il peut se faire aussi q dans des terrains produits sous l'influence de l'eau acide se trouve en combinaison avec un nombre bases d'autant plus grand qu'il forme avec elle des s insolubles, inattaquables par les carbonates calciqu magnésique et potassique.

Tous les carbonates étant insolubles dans l'eau, e cepté les carbonates sodique, potassique, lithique ammonique, l'acide carbonique doit se rencontrer combinaison avec un grand nombre d'oxydes; et effet nous le trouvons associé avec les oxydes calciqu magnésique, barytique, strontique, ferreux, man neux, cuivrique, plombique, zincique, cobaltique niccolique.

L'acide sulfurique produisant des sels solubles et solubles, nous rencontrons au sein de la terre certai bases en combinaison avec cet acide qui ne se trouv jamais unies avec l'acide nitrique. En effet, nous ven de voir que ce dernier acide ne se rencontre pas en co binaison avec les oxydes barytique, strontique et plo bique, tandis que ces derniers composés basiques trouvent unis dans la nature avec l'acide sulfurique,

constituent les sulfates barytique, strontique et plombique. L'on rencontre encore des sulfates solubles qui n'ont point de nitrates correspondants; exemple : les sulfates cuivrique et ferreux. Cela tient probablement à ce que ces sels prennent naissance dans des circonstances toutes particulières, et à ce qu'ils se décomposent moins facilement par les carbonates calcique et magnésique que les nitrates des mêmes bases.

Les acides phosphorique, tungstique, molybdique et arsénique produisant des sels saturés généralement insolubles, doivent se rencontrer en combinaison avec un assez grand nombre de bases. De ce que les oxydes potassique et sodique forment avec presque tous les acides des sels solubles, on est d'abord porté à croire qu'ils se rencontrent en combinaison avec tous les acides. En y réfléchissant mieux, on se convainc néanmoins bientôt qu'il ne peut en être ainsi, en raison des décompositions que ces sels peuvent éprouver de la part des carbonates insolubles, ou de la part des sels dont les bases donnent naissance à des sels insolubles avec l'acide sulfurique. On pourrait difficilement admettre, par exemple, l'existence du sulfate potassique en présence des carbonates calcique et barytique; car nous avons vu, § 234, les doubles décompositions qui s'opèrent entre ces sels.

Le carbonate potassique doit se former en grande quantité dans la nature, et cependant nous ne l'y trouvons que rarement en raison de l'action qu'il peut exercer, non-seulement sur les sels solubles, mais encore sur les sels insolubles.

Après avoir passé en revue les composés oxydés, nous allons parcourir la classe des composés non oxydés, afin de saisir, s'il est possible, la cause de leur présence ou de leur absence au sein de la terre. Ces composés-ci ne

jouent pas aussi facilement à l'égard les uns des a
le rôle de corps (+) ou (—). L'alcalinité et l'acid
sont pas, comme pour les composés oxydés du pr
ordre, un motif d'exclusion du sein de la terre;
leur absence ou leur présence est déterminée pa
fixité sous l'influence de la chaleur, par leur fix
présence des agents chimiques sans cesse agissant
et les carbonates alcalins), par leur insolubilité,
plus ou moins grande tendance qu'ils peuvent
pour un corps comparativement à l'oxygène, l
comme nous l'avons dit, est l'agent le plus gén
ment répandu.

Les terrains ignés excluent les composés vola
décomposables par la chaleur[1]. Les terrains de f
tion aqueuse excluent les composés destructibl
l'eau : ainsi nous ne rencontrons jamais de phosp
et d'arséniures potassique, sodique, barytique,
tique et calcique, ces composés étant détruits ins
nément par l'eau en deux bases qui se dissocien
éléments des sulfures, des séléniures et des tell
des mêmes métaux peuvent cependant se renc
en dissolution dans l'eau, parce que, même en
connaissant point à ces composés le pouvoir de
soudre dans l'eau, et en admettant la dissociati
leurs éléments au moyen de ceux de l'eau, il faut
naître que dans cette dernière hypothèse, donnan
naissance à une base et à un acide, ces deux com
se combinent pour former un sel, lequel ne peu
détruit que par des actions ultérieures. Nous tro
dans la nature des combinaisons du chlore, du b
et de l'iode avec le potassium, le sodium, le lit
le magnésium et le calcium, parce que d'un cô

[1] Voyez *Action de la chaleur sur ces classes de composés* (§ 19

combinaisons n'éprouvent de la part de l'eau aucune altération ayant pour effet la dissociation des éléments qui se trouvent en présence, et que de l'autre elles ne sont point attaquées par les carbonates calcique et magnésique en présence desquels elles peuvent se trouver. Ces mêmes corps (le *chlore*, le *brôme*) ne se rencontrent point en combinaison avec les métaux dont les dissolutions sont décomposées, soit par les carbonates magnésique et calcique, soit par des sulfates : aussi les dissolutions de chlorures manganeux, uraneux, uranique, ferrique, ferreux, etc., étant décomposées par la craie et la dolomie, leurs sels ne se rencontrent point au sein de la terre. On ne découvre pas non plus de chlorure barytique et strontique, parce que ces dissolutions sont précipitées par les sulfates.

De tous les composés binaires du premier ordre les sulfures sont les plus nombreux; ce que l'on peut attribuer : 1° à ce que l'ordre de tendance des métaux pour l'oxygène n'est point comparable à celui des mêmes métaux par rapport au soufre, et qu'alors des métaux qui ne se rencontrent point en combinaison avec l'oxygène, peuvent au contraire se trouver en combinaison avec le soufre; 2° à ce que les composés sulfurés sont à un état de saturation tel qu'une fois formés, ils ont une stabilité dont ne jouissent pas les composés oxydés. Le soufre, ne se combinant avec l'oxygène qu'à une haute température, les sulfures n'éprouvent d'altération qu'autant que le métal peut s'oxyder dans les circonstances où il se trouve placé lui-même.

Par de semblables raisons on comprendra que le soufre puisse se rencontrer en combinaison avec le fer, le manganèse, le zinc, le cadmium, le cobalt, le nickel, le cuivre, le bismuth, l'antimoine, le plomb, l'argent et le mercure, et qu'en outre il puisse se rencontrer avec

les métaux alcalins, mais en dissolution dans l'eau. De ces faits il résulte que l'on peut rencontrer un grand nombre d'arséniures et peut-être seulement quelques phosphures, parce que ceux-ci s'altèrent très-facilement lorsqu'ils sont en contact avec l'air.

L'hydrogène, le nitrogène, le carbone, le bore et le silicium ne formant de combinaisons avec les métaux que dans des circonstances particulières, ne peuvent point se rencontrer ou ne se rencontrent que très-rarement en combinaison : on trouve cependant la combinaison du carbone avec le fer. Les composés hydrogénés ne sont pas plus communs; ce dont il est facile de saisir la raison. Quand l'hydrogène produit des combinaisons jouissant de quelque stabilité, ce sont généralement des composés faisant fonction d'acide, capables de se dissoudre dans l'eau et de réagir sur les carbonates calcique et magnésique, et qui disparaissent aussitôt après qu'ils sont formés; exemple : le fluoride, le chloride, l'iodide et le brômide hydrique. Si ce sont des acides faibles qu'il constitue, ces derniers jouissent au plus haut degré d'un pouvoir réducteur, et, en raison de cette propriété, disparaissent aussitôt qu'ils se trouvent en présence des composés oxydés à réduction facile; exemple : le sulfide, le sélénide et le telluride hydrique. Parmi les composés binaires non oxydés les plus répandus sont ceux qui résultent de l'union du carbone avec l'hydrogène.

On voit en définitive, d'après le rapide examen que nous venons de faire, que des causes sans cesse agissantes font que sur cinquante-quatre corps appelés *simples* nous en trouvons : une partie à l'état natif (libre), une grande partie à l'état de composés oxydés binaires du premier ordre; une grande partie aussi à l'état de composés oxydés binaires du second ordre; et enfin une

autre partie à l'état de sulfure, de séléniure, de tellurure, de fluorure, de chlorure, de brômure, d'iodure, et jamais ou rarement à l'état d'hydrure, de carbure, de siliciure et de borure.

Ceci reconnu, il convient que nous recherchions maintenant quelle est la disposition, la place, qu'occupent au sein de la terre ou à sa surface ces différents corps simples et composés. Leur arrangement doit dépendre de diverses causes, qu'il nous importe de saisir; car elles pourront nous servir à suivre la matière dans son mouvement et dans son repos. Ce mouvement et ce repos de la matière ne peuvent être arbitraires, puisqu'ils sont déterminés par les propriétés physiques et chimiques dont elle jouit.

Les phénomènes qui s'accomplissent sous nos yeux sont physiques ou chimiques. Or, comme ces derniers ne se passent que lorsqu'il y a contact apparent entre les corps, on conçoit que dans la nature l'existence de phénomènes purement chimiques ou purement physiques conduirait inévitablement au repos, par conséquent à la cessation des phénomènes de la vie de tous les êtres. L'existence simultanée de deux ordres de phénomènes est donc une chose nécessaire au mouvement, parce qu'une action chimique effectuée provoque une action physique qui vient s'exercer après elle, et réciproquement une action physique ou mécanique, venant à mettre des corps en contact, produira nécessairement tôt ou tard une réaction chimique. De cette manière le mouvement sera non interrompu, ou le repos, s'il pouvait avoir lieu, ne serait que momentané.

Cet *antagonisme* s'observe partout lorsque l'on examine avec tant soit peu d'attention les grands et sublimes phénomènes qui se passent sous nos yeux. Les actions chimiques qui excitent au plus haut degré notre

intérêt et notre admiration sont particulièrement celles qui s'effectuent dans les phénomènes de la vie des êtres organisés, lesquels croissent et se développent sous l'influence d'un puissant agent (l'*oxygène*). Or, nous le demandons, si ces êtres n'étaient jamais soumis qu'à une action oxydante, pourraient-ils vivre longtemps? n'arriverait-il pas bientôt une époque où, saturés par ce corps, le mouvement de la matière qui les compose serait interrompu, et avec lui les phénomènes de la vie. Les actions chimiques qui ont lieu au sein de la terre ne sont pas moins intéressantes. Mais se reproduiraient-elles actuellement sous nos yeux; les observerions-nous longtemps encore, si les corps ne subissaient que l'action oxydante de l'oxygène, et si une cause désoxydante n'agissait à son tour et ne venait par ses effets entretenir le mouvement, en provoquant des actions successives? Non, certainement; et il faut dès lors reconnaître que la nature entière est soumise à l'influence de causes opposées : aussi nous ne devons pas être témoins des phénomènes qui se passent sous nos yeux, sans nous efforcer de découvrir la cause qui les détermine ou celle qui peut les annuler, parce que tout ce qui existe est susceptible d'accroissement et de décroissement, ou, dans d'autres termes, de *vie* et de *mort*. Non pas que par le mot *vie* j'entende spécifier un phénomène identiquement le même et de nature à être observé également dans l'accroissement de tous les êtres : telle n'est pas ma pensée; car si les naturalistes de tous les temps ont trouvé, ne considérant que les phénomènes de la vie, des raisons qui justifiassent les distinctions établies par eux entre les corps, qu'ils ont divisés en trois règnes, *règne animal*, *règne végétal* et *règne minéral*, ce n'est point à nous à rejeter ces divisions et à les mettre de côté. Mais, tout en les respectant, nous pou-

vons néanmoins rechercher, dans l'examen de la nature entière, si les phénomènes qui s'y passent, considérés dans leur ensemble, ne se prêtent pas à quelques rapprochements entre la vie de tous les êtres, et examiner jusqu'à quel point ces rapprochements continuent à être perceptibles lorsque nous descendons des phénomènes les plus généraux de la vie à ceux qui s'observent plus particulièrement entre certaines classes d'êtres. Certes, si quelques rapports peuvent être saisis entre les êtres que l'on place en regard, ces rapports disparaissent bientôt, pour peu qu'on s'éloigne des espèces voisines de celles qui se trouvent en présence. C'est ainsi qu'en comparant entre eux les animaux et les végétaux des classes inférieures, nous éprouvons de la difficulté à déterminer le règne auquel ils appartiennent, tandis que, si nous suivons ces deux classes d'êtres en montant dans l'échelle des êtres, les caractères de ces derniers sont tellement tranchés qu'il serait impossible de les confondre, pas plus sous le rapport des organes, que sous celui des forces vitales qui servent à leur développement. Ainsi donc, quelque rapprochement, quelques divisions que l'on veuille établir, il n'est jamais possible de le faire exactement que pour de certaines classes.

Nous allons donc passer en revue l'arrangement chimique de la matière, en suivant pour cela les divisions établies par les naturalistes, c'est-à-dire en admettant des êtres organisés et des êtres inorganisés : les premiers se divisant en deux règnes, le règne végétal et le règne animal.

Des corps organisés.

288. Les corps organisés présentent dans leur existence deux périodes bien distinctes : l'une est celle de leur accroissement, l'autre celle de leur destruction. Pour admettre cette première période d'accroissement, il faut préalablement reconnaître l'existence des êtres. Or, de deux suppositions que l'on a faites à ce sujet, la première établissant que l'espèce vit toujours ou ne périt point, la seconde admettant la création spontanée de chaque individu, nous adoptons de préférence la première, qui nous paraît la plus conforme aux faits, et qui a sur l'autre de ces suppositions l'avantage de nous permettre un nouveau rapprochement entre les êtres des trois règnes; car, pour établir ce rapprochement, nous n'avons qu'à prendre l'espèce végétale à l'état d'embryon et à la suivre, dans son développement, de la même manière que pour les minéraux; nous prendrons les éléments simples et composés des différents ordres que la terre nous fournit, pour chercher à expliquer la formation des différentes couches de la croûte terrestre.

Les éléments qui, d'après l'analyse, sont les principes constituants des êtres organisés, sont : l'*oxygène*, le *carbone*, l'*hydrogène* et le *nitrogène*. Considérés dans leur ensemble, il est peu d'êtres organisés dont la composition ne puisse être représentée par ces quatre éléments. Envisagés dans leurs parties, les principes immédiats retirés des végétaux peuvent ne renfermer que trois et même que deux de ces éléments, car le nitrogène et l'oxygène n'y figurent pas toujours.

Outre les quatre corps simples dont nous venons de faire mention, il en est encore d'autres qui concourent

à la structure de l'espèce organique. Certains sels, comme le phosphate et le carbonate calcique, s'y rencontrent souvent en fortes proportions. Ce ne sont pas encore là cependant les seules matières nécessaires aux animaux et aux végétaux, car il en est encore d'autres qui, quoique jouant un rôle moins important que les précédentes, n'en sont pas moins utiles : aussi seront-elles signalées dans des tableaux distincts, au fur et à mesure que nous étudierons les différentes classes d'êtres.

En examinant dans quel rapport se trouvent réunis les corps qui concourent à la formation des êtres organisés, on s'aperçoit bientôt que le nitrogène domine dans le règne animal et le carbone dans le règne végétal, et que même dans ce dernier règne le nitrogène ne se rencontre généralement qu'en faible quantité.

En raison des conditions physiques qui doivent présider au développement de l'espèce, les quantités relatives des substances salines ou terreuses sont variables aussi, tant par rapport aux quatre éléments, carbone, hydrogène, oxygène et nitrogène, que par rapport aux espèces même.

289. *Des végétaux.* L'acte durant lequel se développe un végétal est désigné sous le nom de *végétation*. Cette végétation est intermittente, si l'on peut s'exprimer ainsi, puisqu'elle cesse et reprend tour à tour suivant les changements qu'apporte dans la température ambiante l'ordre des saisons. Tantôt elle redevient active dans le même individu, pour un temps limité (arbres, arbrisseaux, plantes vivaces et bi-annuelles); tantôt c'est seulement l'un des organes du végétal qui revit, les autres ayant cessé d'exister (tubercules, bulbes, racines, etc.); tantôt enfin le mouvement vital recommence dans un germe abandonné par l'individu qui lui a donné naissance, et qui en périssant l'a déposé

au sein de la terre (semences). Mais dans ces différents cas où la végétation redevient active, se rétablit-elle aux mêmes conditions? C'est ce que nous allons examiner tout d'abord.

Si les êtres organisés se composent principalement d'*oxygène*, d'*hydrogène*, de *carbone* et de *nitrogène*, il faut nécessairement que le végétal à l'état d'embryon, lequel doit se développer, ou à celui de plante, dont le développement s'est déjà effectué, mais qui n'a plus qu'à s'accroître, il faut, dis-je, que le végétal se trouve en contact avec l'air (mélange d'oxygène et d'azote) et avec l'eau (combinaison d'hydrogène et d'oxygène), parce que ce sont ces deux agents qui peuvent lui fournir l'oxygène, l'hydrogène et le nitrogène dont il a besoin. Il lui faut en outre du charbon dans un état quelconque. Or, tous les êtres organisés, les animaux aussi bien que les végétaux, ceux qui vivent au sein de la terre, comme ceux qui vivent à sa surface, n'ont d'existence qu'à ces conditions réunies. L'oxygène en dissolution dans l'eau agit sur les êtres qui vivent au sein des eaux de la même manière qu'il agit sur ceux qui vivent sur la terre, avec cette différence cependant qu'il y a des organes appropriés pour ceux de ces êtres, qui s'assimilent l'oxygène dans des circonstances aussi opposées.

L'eau, l'air et le charbon ne sont cependant pas capables à eux seuls de mettre la végétation en mouvement. Pour qu'elle ait lieu, il faut à ces agents le concours d'une substance *nutritive* que l'on rencontre dans tous les organes du végétal, ainsi que dans tous les divers sucs qui concourent à son développement. En effet, quand on soumet à l'analyse la matière qui sert d'enveloppe à l'embryon (dans la graine), celle qui s'accumule dans les racines, dans les bulbes et les tu-

bercules des plantes (si c'est à l'aide de ces organes que le végétal renaît); lorsque, enfin, on examine le suc nourricier d'un végétal, en un mot la *sève*, l'on y trouve toujours, ainsi que dans les organes que nous venons d'énumérer, du sucre et de la fécule, soit liquides, soit solides, soit enfin à l'état de gomme ou de dextrine. Comme la fécule se transforme aisément en sucre, nous sommes autorisés à considérer ce dernier produit comme indispensable au développement de tous les végétaux. Quant aux autres produits qui peuvent accompagner le sucre, nous parlerons plus tard du rôle qu'ils jouent. Disons cependant ici que des substances salines et terreuses concourent aussi pour une part plus ou moins grande à la formation d'un végétal, et que c'est alors par la *racine*, laquelle le fixe en terre, qu'il reçoit de cette dernière la nourriture qui lui est nécessaire. Étudions de ces différents cas, dans lesquels on a vu la végétation pouvoir devenir active, celui qui paraît le plus compliqué, c'est-à-dire le développement des phénomènes de la vie dans l'*embryon* renfermé dans la semence.

Cette première période de la vie des végétaux est connue sous le nom de *germination*, et celle qui lui succède est dite d'*accroissement* ou bien de *nutrition*.

290. La semence renferme l'espèce, mais dans un état tel que les phénomènes de la vie y sont momentanément suspendus. Ce n'est que dans de certaines conditions qu'ils peuvent se développer de nouveau dans la semence, et cela arrive quand cette dernière se trouve en contact avec l'eau aérée, avec l'air et l'eau, avec l'oxygène et l'eau, ou enfin, ce qui revient au même, avec de l'eau chargée d'une petite quantité de chlore. Il faut en outre que cette même semence se trouve dans un milieu dont la température moyenne soit en-

tre 6 et 35 degrés. Placées en présence de tout a
corps que ceux que nous venons de désigner, ou
mises à des degrés de chaleur non compris dans
que nous avons indiqués, les semences ne germer
point; elles entreraient en putréfaction ou se ra
niraient en se desséchant.

L'eau, l'oxygène et une certaine quantité de ch
étant indispensables pour que la germination
blisse, voyons quels sont les principaux phénom
physiques et chimiques qui se passent à mesure q
a lieu, et tâchons, s'il est possible, de démêler l
de chacun de ces agents en particulier.

La semence placée dans les conditions que nou
nons d'indiquer se gonfle, augmente de poids par
sorption d'une certaine quantité d'eau. Bientôt l
nique se déchire, et la *radicule,* organe de l'emb
qui a acquis le plus de développement, appara
prend la direction qui lui convient; apparaît en
la *plumule* ou plante en miniature. Pendant que
ces phénomènes physiques se déroulent sous nos y
il se passe dans l'intérieur de la semence, et da
milieu qui l'entoure, des changements non moin
marquables. L'air ou l'oxygène qui lui servait de m
ambiant a changé de nature : une partie de l'ox
s'est fixée sur la semence, et l'on trouve à sa place
quantité proportionnelle d'acide carbonique (de S
sure). Avant de germer, la semence n'avait q
faible saveur; elle ne cédait à l'eau qu'une petite
tion de ses principes, car elle pouvait être pulv
et délayée dans de l'eau à 80 degrés, sans épro
d'autre altération que celle que subissent les subst
féculacées dans les mêmes conditions de tempéra
Quand, au contraire, la germination s'effectue, l
mence devient de plus en plus sucrée, et l'eau

d'une plus grande quantité de principes; enfin, nd la germination est arrivée au point où la plu- commence à paraître, en écrasant la semence, et mettant avec six fois son poids d'eau à 80 degrés grades, tout ce qui était amidon ou fécule se trouve transformé en sucre au bout de quelques heures. s modifications sont rendues plus sensibles par lyse; car nous trouvons qu'à mesure que la ger- tion commence et qu'elle augmente d'intensité, paraît une substance particulière, la *diastase*, isolée ment depuis quelques années. Cette *diastase* est spèce de ferment, qui est aux matières féculacées l'est au sucre le ferment proprement dit. L'on que les matières sucrées dissoutes dans l'eau et ntact avec la levure de bière (ferment) se trans- ent d'abord en sucre de raisin, puis ensuite en al- et acide carbonique. Or, la diastase en contact avec ule fait subir à cette dernière une première modi- on; elle la fait passer d'abord à l'état de dextrine me d'amidon), laquelle se transforme bientôt en . Lorsqu'il s'agit d'opérer la transformation du sucre cool, tout le succès de l'expérience dépend de la tité relative de sucre, de ferment et d'eau em- s, et enfin du degré de température, puisque la entation alcoolique entre le ferment et le sucre tablit bien qu'entre 15 et 25 degrés. La fermenta- saccharine, c'est-à-dire la transformation de la fé- en sucre à l'aide de la diastase, ne s'effectue com- ment aussi que lorsque les corps sont en propor- convenables, et portés à une température moyenne, 70 et 80 degrés, par exemple. Si donc, comme peut en douter, c'est la diastase qui, dans la ger- tion, transforme la fécule en sucre, son action sur ule ne pourra s'effectuer que successivement, et

nous devons trouver dans la graine germée une certaine quantité de sucre, ainsi qu'une certaine quantité de dextrine qui n'existaient point dans la graine non germée. L'analyse nous prouve en effet qu'il existe dans la graine germée, 1° du sucre, que l'on reconnaît aisément à la propriété qu'il a de fermenter et de se transformer en alcool et en acide carbonique; 2° de la dextrine, laquelle, d'après la propriété dont elle jouit d'être précipitée par l'alcool concentré qui ne la dissout point, peut facilement s'isoler d'une infusion de graine germée.

L'intérieur de la graine germée offre une particularité digne de remarque. Il est franchement acide, et cette propriété paraît être due à la présence de l'acide acétique qu'on peut isoler de la graine germée (Becquerel). Cependant, quand on broie la graine avec une petite quantité d'eau, le caractère acide disparaît, et l'on n'obtient plus qu'une liqueur neutre, fait qui démontre clairement la formation d'une substance *alcaline* non isolée. La formation de l'acide acétique durant la germination n'a rien de surprenant, car une partie du sucre formé peut, en présence du ferment qui se développe, subir la fermentation alcoolique, et l'alcool qui en résulte se trouvant au contact de l'air, c'est-à-dire dans les circonstances les plus favorables à son oxydation, peut être transformé en acide acétique. D'après cette manière de voir, il y aurait à examiner si l'acide carbonique dégagé pendant la germination ne proviendrait pas en grande partie ou en totalité de la transformation d'une portion du sucre en alcool. Il nous paraît d'autant plus vraisemblable que les choses se passent ainsi, qu'il nous est impossible de nous rendre compte de la formation de l'acide carbonique par l'action de l'oxygène sur le carbone. Toutes les fois que

nous faisons agir l'oxygène sur une substance formée d'hydrogène et de carbone, ou sur un mélange de ces corps, c'est toujours l'hydrogène qui est brûlé en premier lieu, pourvu, toutefois, que l'oxygène ne se trouve pas en quantité suffisante pour les brûler tous deux. La combustion imparfaite d'une bougie, celle du gaz carbure hydrique et du bois, etc., en sont la meilleure preuve, puisque dans ces cas-là il y a toujours dépôt de carbone.

L'examen que nous venons de faire des principaux phénomènes qui se passent pendant la germination, nous prouve qu'il n'est pas facile d'expliquer le rôle qu'y joue l'oxygène. En effet, nous ne savons ni sur quel principe de la graine il porte son action, ni sur quel corps il agit en déterminant instantanément la fermentation alcoolique dans du moût de raisin conservé dans le vide[1].

Il n'en est pas ainsi de l'eau, laquelle, dans l'acte de la germination, doit inévitablement jouer deux rôles. En pénétrant les téguments, l'eau rend leur rupture plus facile; en humectant et gonflant les cotylédons, elle donne accès à l'air, lequel, par son oxygène, est appelé à y exercer une action chimique; enfin, l'eau étant capable de dissoudre certains produits renfermés dans la graine, facilite leur élaboration, les charrie et les transporte dans la jeune plante existant à l'état embryonnaire, et y détermine les premiers mouvements de la vie. On voit par ces exemples-là, que l'eau, tout en conservant sa nature, remplit déjà des fonctions importantes dans l'acte de la germination; et en raison de sa composition on conçoit qu'elle doive jouer encore un autre rôle essentiellement chimique.

[1] Voyez les expériences de M. Gay-Lussac, *Annales de chimie*, t. LXXVI, p. 245.

La composition des matières qui constituent la graine, change de nature; d'insipides qu'elles sont d'abord, elles deviennent sapides; les corps qu'on en pouvait retirer disparaissent peu à peu, et sont remplacés partiellement ou en totalité par d'autres corps. Il nous semble donc que l'eau ne doit point être étrangère à ces phénomènes et que peut-être elle s'assimile à l'une ou même à toutes les substances organiques qui composent la graine pour en changer la nature chimique, de la même manière que l'eau, combinée avec les oxydes chrômique, aluminique, ferrique, etc., donne à ceux-ci la propriété de se dissoudre dans les acides et de former des sels, tandis qu'anhydres et chauffés, ces mêmes oxydes perdent complétement cette propriété, et ne la recouvrent que lorsqu'ils ont été combinés avec l'eau dans des circonstances particulières. Nous pensons que ce n'est pas encore là que se borne l'action de l'eau; mais que l'hydrogène, entrant comme partie constituante dans les végétaux, doit leur être fourni par ce véhicule, lequel subit inévitablement une décomposition. Mais de quel genre est-elle? et comment a-t-elle lieu? La plupart des chimistes ont admis que l'eau ne peut être décomposée qu'autant qu'elle se trouve en présence d'un composé binaire, qui joue par rapport à elle la même action que les deux éléments d'une pile. Ne pouvant partager cette manière de voir exclusive, j'ai énoncé[1] une proposition contraire à ce principe, et je vais faire voir, par quelques exemples, comment il m'a été possible de constater que la décomposition de l'eau pouvait dépendre d'une cause purement physique.

En examinant l'action du chlorure mercureux sur quelques substances organiques, je vis que, le chlore

[1] Séance de l'Académie, octobre 1837.

e combinant avec l'hydrogène, il restait du charbon, et que de l'oxyde et de l'acide carbonique se dégageaient dans des rapports tellement constants, qu'il n'était pas possible de supposer que la formation de l'oxyde carbonique fût due à l'action que le charbon pouvait exercer sur l'acide carbonique. Cette supposition était d'ailleurs inadmissible, en tenant compte des circonstances dans lesquelles la réaction s'opérait. La conclusion que je tirai de cette expérience, c'est que l'oxyde carbonique existe tout formé dans les substances organiques, qu'il peut y jouer le rôle du chlore, y faire fonction de radical, ou bien enfin y remplacer l'hydrogène en totalité ou en partie dans une combinaison d'un ordre fixe[1]. Cette opinion était d'ailleurs encore appuyée par l'expérience suivante : Une substance renfermant de l'oxyde carbonique, de l'hydrogène et du charbon, ayant été soumise à l'action oxydante d'un corps (l'acide sulfurique) employé en quantité insuffisante pour brûler le tout, l'hydrogène fut d'abord brûlé, tandis que l'oxyde carbonique devint libre. C'est par de semblables moyens que j'ai démontré par expérience que la gomme, la fécule, le sucre, l'alcool, l'esprit de bois, la mannite, la salicine, traités par l'acide sulfurique, dégagent de l'oxyde carbonique.

Reconnaissant ainsi au charbon la propriété de se rencontrer sous divers états dans les substances organiques, j'en ai conclu qu'il pouvait exister quelques relations entre la composition des substances organiques entre elles, et c'est à cette occasion que j'ai énoncé une série de propositions, au nombre desquelles se trouvaient les deux suivantes.

« Huitième proposition. *Il existe un rapport tellement*

[1] *Annales de physique et de chimie*, t. LXI, p. 418.

« *simple entre les éléments qui concourent à la format*
« *des composés organiques et inorganiques, qu'on p*
« *toujours représenter le volume de ces éléments par*
« *chiffres appartenant à l'une ou l'autre des deux p*
« *gressions suivantes :*

$$\div\!\div\ 1 : 2 : 4 : 8 : 16 : 32 : \text{etc.},$$
$$\text{ou}\ \div\!\div\ 3 : 6\ 12 : 24 : 48 : \text{etc.}$$

« *Les corps appartenant à cette dernière progress*
« *pourraient bien n'être que le résultat de la combinai*
« *de deux corps de la première, puisque nous voyons qu*
« *combinant*

1 vol. R : 2 vol. A
avec 2 vol. R : 4 vol. A,
on a 3 vol. R : 6 vol. A.

« DOUZIÈME PROPOSITION. *Les acides d'origine organi*
« *qui ne renferment pas d'azote, paraissent presque t*
« *être formés d'un hydrogène carboné ou d'une combin*
« *son d'oxyde carbonique et d'hydrogène, dont les é*
« *ments se trouvent toujours groupés suivant l'une*
« *progressions de la proposition 8; plus de 1 éq. d'ac*
« *carbonique ou de 1 éq. d'eau. Nous observerons cep*
« *dant que dans l'hydrogène carboné un certain nomb*
« *de volumes d'hydrogène peut y être remplacé par*
« *même nombre de volumes d'oxyde carbonique*[1]. »

L'ensemble des propriétés de l'oxyde carbonique p raissant démontrer que ce corps peut remplacer l'h drogène en totalité ou en partie, dans une substa végétale, nous avons fait des expériences en vue d'é blir ce fait. C'est alors que nous avons été condui étudier le rôle de l'eau sur certains produits organiqu et notamment sur les acides benzoïque et acétiq

[1] *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, octobre 1 n° 18.

ainsi que sur le sucre. Nos résultats ont été consignés dans un mémoire[1] où nous avons formulé la proposition ci-après.

« *Une substance organique renfermant de l'oxyde carbonique peut, dans des circonstances favorables, en présence de l'eau, perdre* 2 *ou* 4 *vol. d'oxyde carbonique, qui sont toujours remplacés par des volumes correspondants d'hydrogène provenant de l'eau décomposée; et l'oxygène de celles-ci transforme l'oxyde carbonique en acide carbonique, qui peut ou devenir libre ou rester en combinaison.* »

L'acide acétique étant représenté comme un composé formé par l'union de 2 vol. d'acide carbonique avec un carbure tétra-hydrique, dans lequel 2 vol. d'hydrogène ont disparu pour être remplacés par 2 vol. d'oxyde carbonique, et l'acétone ($C^2 (H^6 CO)^8$) étant pour nous ce carbure tétra-hydrique, nous le fîmes passer sur de l'hydrate potassique, et obtînmes, par la décomposition de H^2O en présence de cet hydrate, C^2H^8 ou 4 vol. de carbure tétra-hydrique, et 2 vol. d'acide carbonique qui restèrent unis avec l'oxyde potassique.

En décomposant l'acide acétique dans l'acétate potassique par 1 éq. d'hydrate potassique, nous obtînmes de

$$\left.\begin{matrix} C^2[H^6CO]^8 + CO^2 + \dot{K} \\ H^2O + \dot{K} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2\dot{K}\ddot{C} = 2\text{ éq. carbonate potassique,} \\ C^2H^8 = 4\text{ vol. carbure tétra-hydrique.} \end{matrix}\right.$$

L'acide camphorique soumis à l'action de l'hydrate calcique se transforme en hydrogène carboné liquide, inodore, qui n'a aucune des propriétés reconnues par M. Laurent au camphorile qu'il a isolé.

La formation de ce carbure hydrique a lieu d'après l'équation suivante :

[1] Adressé à l'Institut, février 1838.

$$\left.\begin{matrix} C^2(H^{14}CO)^{16}, CO^2 \\ + H^2O\dot{C}a\dot{C}a \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2\ddot{C}\dot{C}a = 2 \text{ éq. carbonate calcique.} \\ (C^8H^{16}) = \text{carbure hydrique liquide.} \end{matrix}\right.$$

L'acide benzoïque soumis à l'action d'une base anhydre se transforme en acide carbonique et en *benzone* d'après la formule ci-après :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}(H^{10}CO)^{12}, CO^2 \text{ ac. benzoïq.} \\ \text{et } \dot{C}a \text{ ox. calcique} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{12}(H^{10}CO) \text{ ou benzone} \\ CO^2 + Ca \text{ carbonate calciq.} \end{matrix}\right.$$

Le même acide benzoïque en présence de 2 éq. d'hydrate calcique, ou la benzone en présence de 1 éq. d'hydrate calcique se transforme en quadricarbure d'hydrogène (benzine Mitscherlig) ; et 2 éq. d'acide carbonique qui restent unis à la base, ainsi que le démontrent les équations qui suivent :

$$\left.\begin{matrix} \text{L'acide, } C^{12}(H^{10}CO)^{12} + CO^2 \\ \text{En contact avec } H^2O\dot{C}a, + \dot{C}a \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2CO^2\dot{C}a \\ C^{12}(H^{12}) = \text{bi-carbure.} \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} \text{La benzone, } C^{12}(H^{10}CO) \\ \text{En contact avec } H^2O + CaO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \dot{C}a\ddot{C} \\ + C^{12}H^{12} \text{ bi-carbure d'hydrog.} \end{matrix}\right.$$

A ces décompositions nous pourrions ajouter celles de la plupart des corps gras, lesquels, décomposés sous l'influence des bases anhydres, se transforment en produits généralement désignés sous les noms de *stéarone, oléone, margarone, etc.*, et qui, sous l'influence des bases hydratées, se transforment au contraire en des composés ne renfermant que du carbone et de l'hydrogène, dont les rapports sont comme les nombres : $C^8 : H^{16}$, $C^{12} : H^{24}$, $C^{32} : H^{64} : C^{64} : H^{128}$.

La manière dont l'eau se décompose en présence des substances organiques, et l'opinion que nous avons cru pouvoir nous faire de la composition des substances organiques elles-mêmes, nous ont conduit à envisager le sucre anhydre, $C^6H^{10}O^5$, comme pouvant être représenté par la formule $C^2(H^{10}C^3O^3)^{16}$,

CO^2, ou celle d'un carbure hydrique ($C^2 H^{16}$), dans lequel 6 vol. d'hydrogène se trouvent remplacés par 6 vol. d'oxyde carbonique, ce carbure hydrique étant uni d'une manière particulière avec 1 éq. d'acide carbonique pour constituer le sucre composé (—).

La fécule ($C^6 H^8 O^4$) serait représentée par $C^2(H^8 C^4 O^4)^{16}$ et aurait le caractère d'une base formée par le même carbure hydrique ($C^2 H^{16}$) que le précédent, avec cette différence cependant, qu'au lieu de 6 vol. d'oxyde carbonique qui remplacent les 6 vol. d'hydrogène, ce seraient 8 vol. d'oxyde carbonique qui remplaceraient 8 vol. d'hydrogène. Nous suivons alors comme ci-après les modifications qu'éprouvent de la part de l'eau la fécule et le sucre :

$C^2 (H^8 C^4 O^4)^{16}$ étant en contact avec
$H^2 O$.

Si l'eau vient à se décomposer, son oxygène ne pourra se porter ni sur le carbone, parce que celui-ci ne peut être brûlé alors que l'hydrogène et l'oxyde carbonique se trouvent en même temps que lui en présence de l'oxygène, ni sur l'hydrogène, car ce serait une absurdité d'admettre la décomposition de l'eau, et l'oxydation de l'hydrogène de l'amidon par l'oxygène de l'eau, qui aurait abandonné de l'hydrogène. L'action de l'oxygène, dans le cas dont il s'agit, ne peut donc s'exercer que sur l'oxyde carbonique; or, 1 vol. d'oxygène brûlera 2 vol. d'oxyde carbonique, lesquels seront remplacés par 2 vol. d'hydrogène, et de cette manière la formule moléculaire du composé n'est point changée.

L'acide carbonique, au lieu de devenir libre, reste combiné; car toutes les fois qu'un acide a son radical composé dans une substance organique, il peut, si les circonstances sont favorables, s'y combiner et consti-

tuer avec lui un acide particulier d'un ordre plus élevé. C'est ainsi que

$$C^{12}(H^8 CO\ddot{S})^{12} + \ddot{S} = \text{acide sulfo-benzoïque},$$
$$C^2 (H^{10} C^2 O^2 \ddot{S})^{16} \ddot{S} = \text{acide sulfo-vinique},$$
$$C^2 (H^{10} C^2 O^2 \ddot{G})^{16} \dot{G} = \text{acide oxalo-vinique},$$
$$C^2 (H^6 CO)^8 Co^2 = \text{acide acétique},$$
$$C^3 (H^6 C^3 O^3)^{12} CO^2 = \text{acide gallique}.$$

Le sucre, se trouvant en présence de 1 éq. d'eau dans des conditions convenables, subit une nouvelle décomposition :

$$\left.\begin{matrix} C^2 (H^{10} C^3 O^3)^{16} + CO^2 \\ H^2 O \end{matrix}\right\} = C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16} + C^2 O^4$$

Par les raisons que nous avons exposées plus haut, l'oxygène n'agit ici, ni sur le carbone, ni sur l'hydrogène; et il agira d'autant moins sur l'acide carbonique, que celui-ci est un composé saturé d'oxygène : il ne peut donc porter son action que sur l'oxyde carbonique. Or, 2 vol. d'oxyde carbonique disparaissant, ils seront remplacés par 2 vol. d'hydrogène, et l'on obtiendra de l'alcool $= C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$, et enfin les 2 éq. d'acide carbonique se dégageront.

C'est donc par l'eau dont l'action est si mystérieuse en apparence, que la fécule se transforme en sucre, et que celui-ci se transforme à son tour en acide carbonique, puis en alcool.

Si cette manière de voir ne peut être prouvée par des expériences directes, comme, par exemple, lors qu'il s'agit de la décompositon de l'*acétone* par l'hydrate potassique, il faut convenir du moins qu'il y a plusieurs faits en sa faveur.

La fécule se transforme aussi en sucre par la *diastase*

et les acides; cependant il est prouvé par les expériences les plus délicates, que les acides n'ont aucune part à la composition du sucre. On peut admettre qu'il en est encore ainsi pour la diastase, puisqu'il suffit de quelques millièmes de cette substance pour transformer la fécule en sucre. Il faut donc reconnaître que c'est l'eau qui se trouve en présence, qui doit être l'agent principal de cette transformation, mais aussi que son action n'est déterminée que par l'influence physique des corps que nous venons de nommer.

Le sucre de canne est transformé en sucre de raisin par tous les acides employés en quantités proportionnelles à leur capacité de saturation. Pendant l'acte de la fermentation alcoolique le même phénomène a lieu. Quelle différence y a-t-il entre la composition du sucre de canne et celle du sucre de raisin? La seule qu'on puisse constater tient à la présence de l'eau, laquelle, une fois combinée dans le sucre, ne peut point en être isolée.

Le sucre de canne cristallisé est un bi-saccharate hydrique $= 2\,(C^{2}\,(H^{10}\,C^{3}\,O^{3})^{16},\ CO^{2}) + H^{2}\,O$ ou $C^{12}\,H^{20}\,O^{10} + H^{2}\,O$, tandis que le sucre de raisin est un saccharate neutre :

$$2\,C^{2}\,(H^{10}\,C^{3}\,O^{3})^{16} + CO^{2}) + H^{4}O^{2} \text{ ou } C^{12}H^{20}O^{10} + H^{4}O^{2}.$$

On nous objectera peut-être que la composition de la fécule ne peut point être représentée par la formule que nous lui assignons, mais qu'on doit prendre pour l'exprimer les éléments qui se trouvent réunis dans la combinaison que forme la fécule avec l'oxyde plombique, ou $C^{12}\,H^{18}\,O^{9} + \dot{P}b$. Nous répondrions alors qu'envisageant la fécule comme un hydrate bi-basique $= H^{2}\,O + 2C^{2}\,(H^{8}\,C^{4}\,O^{4})^{16}$, cet hydrate peut se combiner avec un nouvel équivalent d'acide, ou de tout autre composé qui peut jouer ce rôle pour former un sel

double. Un éq. d'oxyde plombique peut saturer 1 éq. de fécule, et l'on obtient :

$$\left.\begin{array}{r}\dot{P}b + C^2\,(H^8\,C^4\,O^4)^{16} \\ H^2\,O + C^2\,(H^8\,C^4\,O^4)^{16}\end{array}\right\} = C^{12}\,H^{18}\,O^9 + \dot{P}b.$$

ou ce que l'on appelle *amidate de plomb*, dénomination qui nous paraît aussi impropre que si l'on voulait désigner sous le nom de *calcate plombique* la combinaison de l'oxyde plombique avec l'oxyde calcique, appelé avec raison *plombate calcique*.

On verra plus loin que, pour établir les diverses formules, que nous avons employées, nous ne nous sommes pas seulement laissé guider par les considérations que nous venons de développer, mais que ces formules ont été établies sur plusieurs résultats d'expériences, dont il serait difficile de se rendre compte autrement qu'en les adoptant.

Puisque, comme nous venons de le voir par les exemples précédents, l'eau peut changer la nature de la composition chimique des substances, elle doit par conséquent jouer un des rôles les plus importants dans l'acte de la germination; car, en agissant sur les corps, elle les rend propres à concourir aux phénomènes de la vie des plantes, et c'est par elle enfin que l'hydrogène entre comme partie constituante dans tous les végétaux.

Il nous reste à dire un mot du rôle que joue la chaleur dans les végétaux. Cet agent est aussi nécessaire à leur développement qu'il est nécessaire à la vie et à la conservation des animaux, qu'il l'est enfin à la plupart des réactions chimiques que nous produisons dans nos laboratoires. La chaleur, suivant qu'elle est plus ou moins élevée, fait varier la germination : aussi par un abaissement de chaleur on peut la retarder; et on l'ac-

tive au contraire en élevant la température; mais il faut observer qu'un excès de chaleur rend la germination impossible. L'action directe des rayons solaires peut aussi lui être nuisible. Seraient-ce les rayons calorifiques qui produiraient ce mauvais effet ou les rayons lumineux proprement dits? C'est ce que l'on ignore encore.

De la nutrition et de l'accroissement de la plante.

291. Après avoir suivi les principaux phénomènes chimiques qui se passent durant la germination, admettons que celle-ci soit arrivée à sa dernière période, à l'époque où la radicule a pris tout son accroissement, où la plumule est développée, où la plante, en un mot, est constituée. Cette dernière se développe alors, augmente de volume, vit pendant un espace de temps, plus ou moins long, durant lequel elle porte des fruits.

Il faut donc que nous recherchions maintenant quelles sont les conditions à réaliser pour que cet accroissement des plantes ait lieu; quels sont les phénomènes chimiques qui s'y passent.

Ces questions ont été traitées par voie expérimentale, et voici, relativement à la première, les conclusions auxquelles on est arrivé.

L'air pur exempt d'acide carbonique a été reconnu comme impropre à la végétation, du moins dans de certaines circonstances; car l'on a remarqué que des plantes placées dans un air privé d'acide carbonique au moyen de la chaux, finissaient bientôt par périr. Au contraire, les plantes végétant dans une atmosphère chargée d'une certaine quantité de cet acide, vivent parfaitement bien, en s'assimilant tout le carbone et en expulsant une partie de l'oxygène. Ceci est relatif à l'in-

fluence du milieu ambiant, par rapport aux organes de la plante, les tiges, les feuilles, etc., qui se trouvent en contact avec l'air. Quant aux conditions à réaliser envers ceux des organes du végétal qui sont en terre, les racines, on sait que la nature du gaz exerce sur elles une *certaine* influence, et que, placés en contact avec tout autre gaz que l'air ou l'oxygène, ces organes périssent inévitablement.

Quant aux autres substances solides ou liquides, organiques et inorganiques, qui composent le sol proprement dit, et qui se trouvent en contact avec les racines, les observateurs n'ont pas été d'accord sur le rôle qu'elles étaient susceptibles de jouer durant l'acte de la végétation. Les uns, se fondant sur un assez grand nombre d'expériences, ont admis que les plantes ne puisent les éléments nécessaires à leur accroissement que dans l'air avec le concours de l'eau, et que si des substances étrangères à celles que représente la composition de l'air et de l'eau, s'y rencontrent néanmoins, c'est que ces substances sont créées pendant l'acte même de la végétation. Les autres, prenant également l'expérience pour appui, sont arrivés à des conclusions opposées, et, tout en reconnaissant que les plantes puisent dans l'air la majeure partie de la substance qui les constituent, ils ont cependant nié que des substances inorganiques pussent être le résultat d'une création spontanée; ils ont prouvé que les matières salines et terreuses étaient fournies par la terre, et transmises à la plante par le concours de l'eau. C'est ainsi que M. Lassaigne a fait voir, en répétant les expériences de M. de Saussure, que lorsqu'on prend deux parties égales en poids de semence de sarrasin, et que l'on fait germer et développer l'une de ces parties, les cendres fournies par l'incinération de la semence non germée,

contenaient exactement les mêmes principes et dans les mêmes proportions que les cendres provenant de l'incinération des plantes fournies par la partie de la semence qui avait germé et qui s'était développée. A l'appui de ces derniers résultats nous citerons ceux qui ont été obtenus par d'autres expérimentateurs, et qui prouvent que, si l'on fait germer et végéter des semences, des oignons et des racines, par exemple, sur des substances qui ne cèdent rien à la plante, comme le soufre, le verre, la silice, etc., la plante peut se développer parfaitement, fleurir même, mais qu'elle périt incontinent après, sans porter de fruit. Il reste à décider, par expérience, si le résultat serait encore le même en faisant absorber à la plante des substances inorganiques seulement, ou bien en lui faisant absorber à la fois des substances inorganiques et organiques.

D'autres éléments que ceux qui font partie de l'air et de l'eau ayant été reconnus indispensables au développement de la vie des végétaux, on a cherché à connaître d'abord les substances absorbables par les plantes; puis parmi celles-ci on a distingué les substances qui, par leur action sur les végétaux, étaient de nature à les faire périr, afin de ne pas les confondre avec d'autres qui s'y assimilent sans troubler leurs fonctions d'une manière apparente. M. de Saussure a fait sur ce sujet un travail fort intéressant, dans lequel ce célèbre physiologiste fait voir, 1° que des plantes qu'il avait soumises au même mode d'expérimentation, ne vivaient pas également bien dans les différentes dissolutions salines, ainsi que dans des solutions de gomme et de sucre qu'il a employées pour ce genre d'expérience; 2° que la même plante absorbe des quantités différentes de chacun des sels dissous dans l'eau; 3° et enfin que deux sels mélangés en dissolution dans l'eau sont absorbés

en proportions inégales quand les plantes sont pourvues de leurs racines, et qu'au contraire lorsqu'elles sont privées de cet organe, elles absorbent indistinctement tous les sels.

Les plantes puisant dans le sol, par leurs racines, les matériaux qui leur sont nécessaires et qu'elles ne trouvent pas dans l'air, nous ne pouvons nous faire une plus juste idée des matières inorganiques qu'elles absorbent dans le sol, qu'en rappelant ici celles de ces matières qui jusqu'à présent ont été rencontrées dans les différents organes des plantes soumises à l'analyse chimique. Aucun des corps simples ne s'y trouvent libre, car toujours ils sont engagés dans des combinaisons qu'il est quelquefois difficile de démêler. Ainsi le soufre se rencontre dans un grand nombre de plantes, et même dans des composés qui ne sont point du même ordre. On l'y trouve oxydé à l'état de sulfates, et en combinaison avec l'hydrogène, l'oxygène et le carbone dans un état inconnu. Le chlore et l'iode s'y rencontrent aussi, mais en combinaison avec le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium à l'état de chlorures et d'iodures.

Les oxydes aluminique, ferrique et manganique y figurent également; mais on ne peut dire avec certitude s'ils sont ou non engagés dans des combinaisons avec des acides.

Les oxydes calcique, magnésique, potassique et sodique se trouvent, dans les plantes, combinés, à ce qu'il paraît, avec les acides carbonique, phosphorique, sulfurique et nitrique, et sans doute aussi avec beaucoup d'autres acides formés durant l'acte de la végétation. C'est ainsi que l'on rencontre dans les végétaux de l'oxalate calcique, sodique et potassique. Le premier de ces corps figure plus particulièrement dans les racines *(rhu-*

be) et dans un assez grand nombre de lichens; le ond dans les plantes qui croissent sur les bords de ier (les *salsola*, les *fucus*, les *algues*), et le troisième différentes plantes qui croissent dans l'intérieur terres (*rumex*, *oxalis*).

n voit, d'après ce petit aperçu, que le nombre des ances inorganiques qui concourent aux phéno- s de la végétation, est assez restreint; cependant ltitude d'espèces salines auxquelles elles peuvent er naissance en s'unissant avec différents produits iques, fait que l'étude de l'arrangement des sub- s salines dans les végétaux, est peut-être une des lifficiles pour l'analyste. Comment, en effet, après isolé par l'analyse d'une plante ou de l'un de ses es un certain nombre de bases et d'acides, prou- ue telle base par exemple se trouvait combinée t avec tel acide qu'avec tel autre, ou l'inverse, el acide se trouvait combiné de préférence avec base et non avec telle autre? Cette étude, des plus rtantes, reste donc à faire.

énomènes chimiques qui se passent durant l'accroissement des plantes.

2. Les racines, à l'intensité près, reçoivent, aussi que les feuilles, l'influence de l'air, et la plante en outre, par un mécanisme particulier, l'action au chargée de suc nourricier; il s'ensuit naturel- it que nous avons à examiner deux ordres de phé- nes, dont les uns se passent entre les fluides élas- qui entourent le végétal et les parties du végétal ême, et dont les autres ont lieu entre les substances énètrent dans l'intérieur du végétal et de ses divers es. Tons les organes ne sont pas également indis-

pensables à la vie des plantes : car l'on peut abattre toutes les branches d'un arbre, souvent même la majeure partie de son tronc, sans que pour cela il périsse; l'on voit même souvent repousser des rejetons qui reprennent bientôt alors toute la vigueur qu'avaient les parties qu'ils ont remplacées. Si, au lieu d'en agir ainsi, on se borne à enlever les feuilles au fur et à mesure qu'elles paraissent, l'arbre languit d'abord, puis ne tarde pas à périr. Cet exemple prouve que les feuilles des arbres sont du nombre de leurs organes les plus essentiels. Les racines, selon les espèces, peuvent être en partie enlevées; mais généralement aucune plante ne peut être complétement privée de cet organe, sans périr. La racine et les feuilles constituent donc deux des organes les plus précieux de la plante, en tant qu'il s'agit de son accroissement, puisqu'on ne peut les supprimer sans que la végétation soit entravée. On peut, au contraire, arracher les fleurs et les fruits d'un arbre sans troubler le moins du monde sa végétation, et même cette dernière sera d'autant plus active que l'arbre aura produit moins de fruits l'année précédente.

L'écorce des arbres leur est aussi d'une grande importance, car on ne peut la leur enlever sans les exposer à périr. C'est donc dans les feuilles, les racines et l'écorce des plantes que nous devons particulièrement découvrir des actions chimiques, puisque la vie des végétaux est en quelque sorte dépendante de ces trois organes.

Phénomènes qui se passent lorsque l'oxygène, l'un des principes de l'air, se trouve en présence des substances organiques.

293. Il n'a pas encore été donné aux chimistes d'établir nettement l'influence de l'oxygène sur les végé-

ux ou sur leurs organes, et cela par une raison facile omprendre : c'est que l'oxygène n'y est point en con-t avec des substances homogènes, puisque sur tous points où l'accroissement s'effectue, il est facile de dis-guer des produits d'aspect et de nature variés. On çoit alors qu'il n'a guère été possible de préciser l'ac-de l'oxygène sur chacun d'eux; car il aurait fallu r cela connaître des moyens propres à l'isolement es matières diverses, afin d'étudier cette action de gène sur chacune d'elles, et démêler enfin celle les peuvent produire les unes sur les autres, soit t de s'être trouvées en présence de l'oxygène, soit [illegible]
.

lgré l'état peu avancé de nos connaissances, nous ns pouvoir donner ici quelques règles déduites ériences, lesquelles, à la vérité, ont été faites sur bstances du règne inorganique. Cette dernière con-tion pourrait-elle, aux yeux de certaines person-ter à ces expériences la valeur qu'elles ont réelle-? Je ne le pense pas, car il faudrait pour cela es fussent pénétrées de l'idée que la matière dans gne dit *organique* est régie d'après d'autres lois elles de la matière appelée *inorganique*.

règles que nous allons rapporter ne sont pas de ; M. Thénard les a posées dans son *Traité de* . Ce que nous voulons faire remarquer ici, c'est déduites de l'expérience, elles sont applicables au ui nous occupe; en sorte qu'il n'était nullement saire de créer des théories nouvelles, contraires à e qui nous était démontré par l'expérience, pour ir expliquer les changements que les matières or-ues éprouvent en présence des agents chimiques. ffinité, dit M. Thénard, se modifie, 1° par la ité relative des corps entre lesquels la combinai-

son peut avoir lieu; 2° par les combinaisons dans lesquelles les corps peuvent être engagés.

Supposons une matière organique soumise à l'action de l'oxygène, et appliquons la première de ces règles. Il est évident qu'à moins d'admettre la destruction de la substance organique par l'oxygène, ce dernier corps doit agir sur l'un des éléments de cette substance, l'enlever successivement et en proportion d'autant plus grande que la quantité de cet élément sera représentée en volume par un facteur plus élevé que celui qui représente le volume des autres corps auxquels l'élément enlevé par l'oxygène se trouvait combiné. Prenons pour exemple le carbure tétra-hydrique $C^2 H^8$. Il est certain que dans le cas d'une oxydation complète, d'une destruction enfin, tout disparaîtrait à l'état d'eau et d'acide carbonique; mais dans le cas d'une oxydation imparfaite, 2, 4 et 6 vol. d'hydrogène sont enlevés brûlés par l'oxygène, et il reste comme combinaison plus stable le composé $C^2 H^2$, lequel résiste à l'action de l'oxygène dans les circonstances même où les autres portions d'hydrogène ont été brûlées.

En étudiant les différents cas d'oxydation, de chloruration des substances organiques, l'on voit toujours la déshydrogénation s'arrêter lorsque le carbone et l'hydrogène de la substance que l'on traite se trouvent sensiblement dans le rapport $C^2 H^2$ ou $C^4 H^4$, $C^6 H^6$, $C^8 H^8$, $C^{12} H^{12}$, $C^{16} H^{16}$, $C^{24} H^{24}$, etc.

Lorsque l'on fait réagir sur les matières organiques des agents oxydants, ne voit-on pas en effet se former des corps plus ou moins analogues aux résines, aux corps gras? C'est par cette seule raison que nous pouvons nous expliquer pourquoi des corps comme la naphte, l'acide camphorique, l'acide benzoïque, ne s'oxydent pas du tout, ou s'oxydent moins facilement

que la gomme, la fécule, etc., composés qui sont déjà saturés d'oxygène avec une certaine quantité d'eau.

Pour appliquer la seconde de ces règles, il suffit d'être fixé sur l'état dans lequel les éléments doivent se rencontrer dans les substances organiques. Suivant notre manière de voir, qui a en sa faveur des faits nombreux, il y aurait du carbone, de l'hydrogène, de l'oxyde et de l'acide carbonique, et enfin du nitrogène préalablement engagés dans des combinaisons avec le carbone seul, ou avec ce dernier corps et l'oxygène, ou enfin avec l'hydrogène.

Le carbone, l'hydrogène et l'oxyde carbonique isolés se combinent avec l'oxygène. Peuvent-ils encore tous trois s'y unir quand, réunis, ils se trouvent en sa présence, l'oxygène étant en quantité insuffisante pour les brûler? C'est une question que nous allons examiner, et qui doit pouvoir être résolue par la connaissance que nous avons pu acquérir de la manière dont ces corps se comportent en présence de l'oxygène. Isolés, 2 vol. d'hydrogène s'unissent avec 1 vol. d'oxygène, et se transforment en 2 vol. de vapeur d'eau. Ces 2 vol. de vapeur d'eau, dans de certaines conditions, se combinant avec 1 vol. d'oxygène, constituent l'*eau oxygénée;* 2 vol. d'oxyde carbonique s'unissent avec 1 vol. d'oxygène et se transforment en 2 vol. d'acide carbonique, mais l'on ne connaît pas de degré d'oxydation correspondant à l'eau oxygénée; 4 vol. d'oxyde carbonique se combinant avec 1 vol. d'oxygène, se transforment en acide oxalique; 1 vol. de carbone se combinant avec 1 vol. d'oxygène, se transforme en 1 vol. d'oxyde carbonique, tandis qu'avec 2 vol. d'oxygène il passe directement à l'état d'acide carbonique.

L'expérience prouve que si ces corps, mélangés ou combinés entre eux, reçoivent l'action de l'oxygène,

c'est l'hydrogène qui est brûlé d'abord, l'oxyde carbonique ensuite, puis après le carbone; mais, d'après la proposition précédente, l'hydrogène n'est jamais brûlé en totalité; l'oxydation s'arrête toujours lorsque l'hydrogène et le carbone sont dans le rapport de 1 : 1 : 2 : 2 : 4 : 4, etc.

L'oxyde carbonique subira donc une oxydation à partir d'une certaine époque; et, suivant que la substance pourra céder 2 ou 4 vol. de cet oxyde, on obtiendra de l'acide carbonique ou de l'acide oxalique.

En faisant l'application des deux règles ci-dessus et de la loi suivante, qui nous paraît être l'expression de la vérité, *que la composition des corps est régie par une progression géométrique*, on s'explique facilement pourquoi des corps formés des mêmes principes se comportent cependant dans bien des occasions de manières si opposées. Nous envisageons l'alcool comme un carbure hydrique, dans lequel 4 vol. d'hydrogène ont disparu et ont été remplacés par 4 vol. d'oxyde carbonique. ainsi $C^4 H^{12} O^2$ doivent, il nous semble, être représentés par $C^2(H^{12} C^2 O^2)^{16}$. Or, soumis à l'action de l'oxygène, ce dernier ne peut agir ni sur le carbone, parce qu'il y a de l'hydrogène en excès, ni sur l'oxyde carbonique dans le premier instant, et cela toujours par la même raison. En admettant donc que l'hydrogène soit enlevé pour donner naissance à un composé, et en admettant aussi qu'il n'y ait pas de combinaison possible entre ce nouveau produit et une portion de l'alcool qui n'aurait point subi l'action de l'oxygène, il devrait disparaître 4 vol. d'hydrogène, d'après la règle rapportée plus haut, et c'est précisément ce qui a lieu. L'alcool se transforme en aldéhyde $C^2(H^8 C^2 O^2)^{12}$. S'il n'y avait que 2 vol. d'hydrogène enlevés, on obtiendrait le composé $C^2(H^{10} C^2 O^2)^{14}$, ce qui ne peut être.

C'est encore ainsi que le sucre soumis à l'influence oxydante de l'acide nitrique, perd les quatre cinquièmes de son hydrogène, absorbe de l'oxygène, et se trouve transformé en eau, en acide carbonique et en acides oxalique et tartrique. Dans cette réaction, l'oxygène n'a aucune action sur l'acide carbonique, qui est déjà un produit oxydé; il n'en exerce pas non plus une sur le carbone du carbure : son action ne peut donc s'exercer que sur l'hydrogène et sur l'oxyde carbonique, et pour ce dernier, quand une portion de l'hydrogène aura déjà été enlevée à l'état d'eau. L'oxyde carbonique se trouvant en quantité suffisante pour produire de l'acide oxalique, tout le carbone du sucre qui se trouve à l'état d'oxyde carbonique passe à l'état d'acide oxalique, alors que la quantité de ce corps qui y existe à l'état de carbone, passe au contraire à l'état d'acide oxalhydrique ou tartrique; ce dont on peut juger par l'équation suivante :

$$2\,C^2\,(H^{10}C^3O^3)^{16},\ CO^2 = C^4\,(H^{20}C^6O^6)^{32},\ C^2O^4.$$

$$\text{de}\quad \underline{-H^{16}+O^8}$$

$$\text{il restera}\quad C^4\,H^4\,C^6\,O^{14}.$$

Mais en retranchant l'acide oxalique provenant de l'oxydation de l'oxyde carbonique $\underline{\quad C^6O^9 \quad}$ 3 éq. d'acide oxalique, il restera $C^4H^4O^5+H^2O$ ou l'acide oxalhydrique.

La fécule, la gomme, la mannite, la salicine, la glycérine, l'alcool, l'acide gallique, l'acide méconique et pyro-gallique, composés qui contiennent au moins 4 vol. d'oxyde carbonique traités par l'acide nitrique, donnent toujours naissance à de l'acide oxalique par une oxydation suffisante dans des circonstances favorables, et en même temps il se produit un nouvel

acide contenant du carbone et de l'hydrogène dans le rapport de 1 : 1, 2 : 2, 3 : 3, etc.

Il est des composés très-riches en carbone et en hydrogène qui ne contiennent pas d'oxygène ou qui n'en renferment qu'en très-petite quantité : tels sont, la naphte, certaines huiles essentielles, les résines, les corps gras, qui brûlent avec la plus grande facilité lorsqu'on les expose à l'action destructible de l'air, et en cela ils diffèrent beaucoup de la fécule, de la gomme, etc., dont la combustion est plus difficile. Cependant, en présence des agents oxydants, ces composés, riches en carbone, se comportent tout différemment : au lieu de subir l'action oxydante d'un composé oxydé capable de leur fournir de l'oxygène, ils résistent à son action; c'est ainsi que les acides benzoïque et camphorique, etc., ne subissent aucune altération de la part de l'acide nitrique, tandis que nous venons de voir ce dernier acide oxyder le sucre, la gomme, etc. Ces faits, en apparence inexplicables, deviennent compréhensibles par l'application des règles établies page 539.

L'acide benzoïque étant représenté par $C^{12} (H^{10} CO)^{12}$ CO^2, l'oxygène, d'après la première règle, ne peut plus agir sur l'acide carbonique, composé déjà oxydé. Il cessera donc d'agir sur le composé $C^{12} H^{12}$, à moins que ce ne soit en détruisant totalement l'hydrogène et le carbone qui le constituent.

En un mot, les corps qui, comme l'acide benzoïque, résistent aux agents oxydants, sont constitués par un carbure hydrique simple, ou contenant de l'oxyde carbonique, dont les rapports entre le carbone et l'hydrogène doivent être exprimés par $(C^8 : H^8 :)$ $(C^8 : H^{16})$ $(C^{12} : H^{12})$: $(C^{12} : H^{24})$: $(C^{32} : H^{32})$ $(C^{32} : H^{64})$ $(C^{64} : H^{128})$. En admettant que la composition des corps suit une progression géométrique, on voit que des composés

qui renferment de si fortes proportions d'hydrogène, ne peuvent passer d'un nombre à l'autre de cette progression qu'en perdant une grande quantité d'hydrogène à la fois. Or, c'est ce qui n'a jamais lieu, et comme les réactions se font d'équivalent à équivalent, il en résulte que les composés de la nature de ceux que nous venons de citer ne peuvent être oxydés par un composé oxydant, vu que, s'ils perdent une certaine quantité d'hydrogène, celui-ci doit être remplacé par une quantité correspondante du radical du composé oxydant.

Ainsi donc, pour nous résumer, l'influence de l'oxygène dans l'accroissement des plantes ne doit pas s'exercer de la même manière sur tous les produits qui sont *sécrétés* par les végétaux : les uns résisteront à l'action de l'oxygène, et les autres, de nature à s'oxyder, se trouvant dans les circonstances convenables en présence de l'oxygène, c'est d'abord l'hydrogène, l'oxyde carbonique ensuite, ou ces deux corps en même temps, qui se combineront avec l'oxygène.

Comment l'oxygène se trouve-t-il en contact avec les matières organiques? Bien qu'au premier abord cette question paraisse purement du ressort de la physiologie végétale, elle doit néanmoins fixer notre attention; et nous devons nous demander s'il existe, ainsi que nous le verrons plus tard dans certaines classes d'animaux, des vaisseaux spéciaux à travers lesquels l'oxygène peut pénétrer dans l'intérieur des organes des plantes pour y remplir ses fonctions, ou bien s'il y est introduit indifféremment par toutes les parties de la plante? Cette question délicate, et d'une solution difficile lorsqu'elle est abordée sous le point de vue physiologique, semble pouvoir être résolue en la considérant sous un point de vue purement chimique. En effet, si l'oxygène est absorbé également par tous les pores

des plantes, les produits, qui sont le résultat immédiat de son action sur le suc nourricier, doivent se rencontrer également répartis dans toutes les parties des végétaux; mais si, au contraire, il y a un organe spécial pour l'introduction de l'oxygène, les produits d'oxydation seront inégalement répartis, et répandus plus particulièrement dans les points mêmes où se trouvent placés les organes qui donnent accès à l'oxygène.

Les faits étant en faveur de cette dernière supposition, nous admettons qu'elle est juste et qu'il existe réellement des organes spéciaux au moyen desquels l'oxygène pénètre dans les plantes et y remplit ses fonctions. Mais quels sont ces organes? Sont-ce les *stomates* ou les *trachées* de certains physiologistes? Ce sont des questions auxquelles nous ne pouvons répondre. L'oxygène étant soluble dans l'eau, peut pénétrer à l'état liquide dans le végétal : or, comme il est indispensable aux racines (de Saussure), il y aurait à examiner si, pour y pénétrer, il doit être à l'état gazeux, ou bien s'il ne commence pas d'abord par passer à l'état liquide.

294. *Phénomènes chimiques que produit sur la végétation l'acide carbonique.* Tous les chimistes et les physiologistes sont d'accord sur le rôle important de l'acide carbonique pendant l'acte de la végétation des plantes. Et quel doute, d'ailleurs, pourrait encore exister après les belles expériences de M. Théodore de Saussure, sur l'accroissement et le développement de quelques plantes, et particulièrement sur celui de la pervenche et des fèves?

Ce célèbre observateur nous a fait voir par des expériences délicates et précises, non-seulement comme l'avaient fait avant lui Priestley, Ingenhouse, Senébier, etc., que les plantes élaborent l'acide carbonique, absorbent le carbone et restituent à l'air de l'oxygène; mais de plus, qu'elles s'assimilent tout le carbone et

une partie de l'oxygène. C'est ainsi que M. Théodore de Saussure prouve que les pervenches, en végétant dans une atmosphère artificielle contenant des quantités déterminées d'acide carbonique, en absorbent tout le carbone. Il démontre aussi, qu'en faisant germer et végéter des fèves sur des cailloux, à l'air libre, elles enlèvent à l'acide carbonique de l'air une quantité de carbone telle, que, le poids du carbone fourni par la combustion de quatre fèves non germées étant égal à 1gr,209, celui des plantes résultant de quatre fèves de même poids que les précédentes était égale à 2,703, c'est-à-dire que le carbone avait doublé en poids. Les chimistes se sont accordés pour reconnaître la décomposition pure et simple de cet acide carbonique; elle aurait lieu de telle manière qu'une partie de l'oxygène serait expulsée, tandis que l'autre partie d'oxygène, ainsi que tout le carbone, s'assimilerait à la plante (le carbone à l'état de carbone). N'osant peut-être pas s'avouer toute la difficulté que présentait l'explication du rôle de l'acide carbonique, les chimistes ont adopté, sans un mûr examen, l'explication qui ressortait le plus naturellement du fait même qu'ils observaient. En examinant la question d'un peu plus près, on aurait sans doute suspendu tout jugement, en voyant surtout que l'oxygène de l'acide carbonique n'est jamais restitué à l'air qu'en partie, ce qui aurait peut-être fait admettre que l'acide carbonique ne se décompose point en charbon et en oxygène, mais plutôt en oxyde carbonique et oxygène. Conduit ainsi à examiner les différents modes de décomposition qu'éprouve l'acide carbonique, on se serait convaincu bientôt que dans tous les cas connus, à l'exception d'un seul[1], l'acide carbonique se décom-

[1] Voyez *Décomposition du carbonate sodique*, p. 409.

pose toujours en oxyde carbonique et en oxygène, lequel lui est enlevé par le corps qui se trouve avoir une action sur lui. L'hydrogène et certains métaux se trouvent-ils en présence de cet acide dans des circonstances convenables, ils s'emparent de l'oxygène et le font passer à l'état d'oxyde carbonique. Si l'on parvenait un jour à le décomposer par la pile, nous sommes persuadé que sa décomposition se ferait comme celle de l'eau, c'est-à-dire en 2 vol. d'oxyde carbonique et 1 vol. d'oxygène.

Il est étonnant que les chimistes aient choisi pour l'explication du rôle que joue l'acide carbonique, précisément une de celles qui sont le moins appuyées de l'expérience.

295. *Sur quels produits et au moyen de quels organes l'acide carbonique exerce-t-il son action?* Aucun fait de nature à éclaircir cette question, n'est encore venu à notre aide, et nous sommes encore à nous demander si l'acide carbonique est décomposé en vertu de l'action qu'exercent sur lui les matières renfermées dans le suc nourricier des plantes, ou bien s'il est simplement décomposé en vertu d'une action comparable à celle d'une pile, et si ses éléments réagissent ensuite sur les corps en présence desquels ils se trouvent? Ce sont là, nous le répétons, des questions auxquelles on ne peut répondre maintenant, et qui restent entièrement à traiter. Ce que l'on sait relativement à l'action de l'acide carbonique, c'est qu'elle ne peut s'exercer que sur les parties vertes des plantes, lorsque celles-ci sont frappées par les rayons solaires; mais l'on ignore par quel vaisseau l'acide carbonique pénètre dans le végétal. Ne connaissant pas non plus l'action spéciale qu'il exerce sur tel ou tel produit renfermé dans le suc nourricier, nous ne pouvons, comme nous l'avons fait pour l'oxygène, traiter cette question sous le point de vue chimique,

ni partir de l'existence de tel ou tel produit, pour établir le siége de l'action de l'acide carbonique. Ce dernier pénètre encore dans les plantes, autrement qu'à l'état de fluide élastique; car, se trouvant en dissolution dans l'eau à l'état de bi-carbonate, il doit servir de dissolvant aux carbonates que l'on rencontre comme faisant parties constituantes des plantes.

296. *Le rôle chimique du nitrogène* (azote) n'est pas mieux connu que celui de l'acide carbonique, et même tout porte à croire qu'il sera plus difficile encore à découvrir; car, ne se prêtant entre nos mains à aucune combinaison directe, l'on ne peut tirer aucune induction des propriétés que nous sommes à même de constater dans nos laboratoires, pour en faire l'application à la végétation. Un point sur lequel les physiologistes et les chimistes sont d'accord relativement à l'action du nitrogène, c'est qu'une certaine quantité se fixe durant l'acte de la végétation, et qu'il doit provenir de l'air, en partie du moins.

Avant d'examiner le rôle des autres corps, arrêtons-nous encore quelque peu sur celui que jouent les fluides élastiques. Jusqu'à présent il semblait que l'acide carbonique, l'oxygène et le nitrogène étaient les seuls fluides indispensables à la nutrition. D'après des observations déduites d'expériences réitérées, et qui nous sont propres, il nous semble qu'un autre fluide élastique, le carbure tétra-hydrique, y joue aussi un rôle. Maintes fois nous avons examiné le gaz qui s'exhalait d'une terre bien préparée pour la végétation, et nous y avons toujours trouvé une assez forte proportion de ce gaz. Il nous a donc semblé que sa présence constante ne pouvait manquer d'avoir un but. Cette présence du carbure tétra-hydrique nous frappa davantage encore, lorsque, venant à étudier la constitution moléculaire

des produits organiques, nous le vîmes apparaître lui-même.

L'on repousserait vainement l'influence de ce corps en s'appuyant des expériences que nous avons citées (§ 291), et d'après lesquelles des semences ont pu germer et des plantes se développer aux dépens seulement des principes de l'air; le résultat final de ces expériences citées, celui auquel arrivent journellement les cultivateurs, ferait plutôt penser que ce carbure joue un rôle dans la végétation. On a vu, en effet, que les plantes qui avaient végété dans un sol formé de matières inertes, croissaient, se développaient, fleurissaient même, mais sans pouvoir porter de fruits. L'expérience prouve journellement au cultivateur que le grain est d'autant mieux nourri et plus chargé de matières nutritives, que le terrain où on l'a récolté a été mieux préparé ou engraissé. Voilà donc, à notre avis, une nouvelle preuve que le carbure tétra-hydrique exerce directement ou indirectement une influence sur les végétaux qu'il nous est impossible de préciser maintenant, puisque nous ne pouvons dire sur quelle partie du végétal il porte son action et dans quel état il est absorbé dans la plante. Si ces observations venaient à être appuyées par de nouvelles expériences, le rôle des engrais devrait nécessairement être envisagé sous un autre point de vue qu'il ne l'a été jusqu'à présent.

297. *Rôle de l'eau dans la nutrition.* En parlant de l'influence de l'eau dans les phénomènes de la germination, nous avons en quelque sorte établi les différents rôles qu'elle peut y jouer. Ces rôles sont encore les mêmes dans les fonctions de la nutrition; par conséquent nous n'aurions rien à ajouter ici, si nous n'avions à examiner en particulier le liquide renfermant le suc nourricier qui circule dans les vaisseaux de tous les vé-

taux; ce liquide constitue *la sève*, qui, en circulant travers des organes, se modifie durant le trajet qu'elle arcourt, soit par l'action des éléments de l'air (oxygène, acide carbonique et nitrogène), soit par l'action e l'eau. La sève, en ne considérant que la nature des aisseaux au moyen desquels elle circule dans l'intérieur lu végétal, et la direction qu'elle suit, est dite *ascendante* ou bien *descendante*. D'après toutes les expériences entreprises par les physiologistes, la sève *ascendante* partirait des racines, arriverait aux extrémités des feuilles et des bourgeons en circulant à travers les vaisseaux les plus voisins du canal médulaire. La sève *descendante*, au contraire, reviendrait des parties supérieures et des extrémités vers les parties inférieures ou vers les racines.

En étudiant l'action chimique qu'exerce la sève sur certains produits colorés, on voit encore qu'elle est de deux espèces : que l'une a une action réductrice, puisque des matières colorées au contact de l'air deviennent incolores lorsqu'elles se trouvent en dissolution dans la sève ascendante, comme si elles se trouvaient en contact avec des corps désoxydants, et que l'autre est oxydante, puisque ces mêmes matières devenues incolores dans la sève *ascendante* reprennent leur couleur dans la sève *descendante*, preuve que la nature n'en est pas la même : dans un cas il y a réduction et dans l'autre oxydation de la matière colorante.

Les physiologistes et les chimistes (ces derniers n'envisageant que le rôle de la sève) s'accordent donc pour établir entre la sève *ascendante* et la sève *descendante* de notables différences qu'un examen plus approfondi constate encore mieux.

Jusqu'ici l'étude que l'on a faite de la sève ascendante de plusieurs végétaux, n'a pas présenté de très-grandes différences; car toutes se sont trouvé contenir, indé-

pendamment de l'eau et de quelques sels qui peuvent varier, 1° une substance d'apparence *gommeuse* plus ou moins analogue à la *dextrine;* 2° du sucre qui le plus souvent est du sucre de canne. Presque toujours cette sève ascendante paraît être neutre; et si des observateurs l'ont quelquefois trouvée acide, c'est sans doute parce qu'ils auront examiné les deux sèves réunies.

La sève *descendante* a presque toujours une réaction acide; elle contient quelquefois du sucre en plus forte proportion que la sève *ascendante;* elle varie beaucoup sous le rapport de la nature des produits, tant en raison des modifications qu'éprouve le suc nourricier sous l'influence d'organes appropriés, que par l'influence de l'air, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'eau même.

Si la sève éprouve des changements dans sa composition chimique, nous devons chercher sous l'influence de quel organe s'opèrent les modifications qu'elle subit.

Un examen superficiel du rôle que jouent les racines laisse d'abord penser que les fonctions qu'elles remplissent se bornent à sucer et à puiser dans la terre l'eau et les sucs nourriciers qui s'y rencontrent; mais, en examinant de plus près les choses, on se persuade bientôt que les racines ont des fonctions plus importantes encore à remplir. On a vu (p. 535) que les plantes munies de leurs racines, étant plongées dans des dissolutions salines, absorbaient des quantités inégales des deux sels qui se trouvaient en dissolution, tandis que les mêmes plantes privées de leurs racines absorbaient les deux sels dans le rapport où se trouvaient les sels en dissolution. La conséquence que l'on en peut tirer, c'est que les racines font un *choix* parmi les substances qui concourent à la nutrition, de la même manière que l'animal qui paît est conduit instinctivement

à se nourrir plutôt de telle plante qu'il a grand'peine à brouter, que de telle autre qui paraît plus délicate, mais qu'il laisse de côté, et qui se trouve être vénéneuse. Si les fonctions du genre de celle dont nous venons de faire mention, ne s'accomplissaient pas dans les racines des plantes, on rencontrerait au nombre des principes constituants des matières organiques une foule de produits inorganiques. Car autrement, comment pourrait-il se faire que les plantes végétant sur des terrains aussi variés et de natures chimiques si différentes, ne s'assimilassent pas un plus grand nombre de composés que ceux que nous avons signalés (p. 536)? Tout, jusqu'à la nature même des substances absorbées, nous prouve que les racines font un *véritable choix*. En effet, non-seulement nous voyons qu'un petit nombre de produits inorganiques concourent seuls à l'organisation des végétaux, mais nous remarquons en outre que ces mêmes produits sont plus particulièrement aptes à jouer un certain rôle chimique. C'est ainsi que tous ceux qui ont été rencontrés dans les végétaux, étaient capables de faire fonction de bases; exemple : les carbonates et les acétates, ainsi que les phosphates potassique, sodique, calcique et magnésique, composés qui jouent le rôle de corps (+). On trouve aussi parmi ces produits inorganiques des chlorures, des iodures et des sulfates potassique, sodique et calcique; composés que l'on ne voit jamais jouer le rôle de corps (—), mais qui au contraire, dans une foule de circonstances, font fonction de bases ou de corps (+).

L'action que les racines des plantes exercent sur des dissolutions colorées d'indigo, vient encore à l'appui de ce que nous venons d'avancer. En plongeant des tiges de balsamines (*impatiens parviflora*) complétement privées de leurs racines, dans une dissolution

de sulfate indigotique pur, cette dissolution est bée en nature; car l'on voit les vaisseaux de la ti lesquels elle y pénètre, se colorer en bleu, et alors l se flétrissent en trois ou quatre jours. Des tiges samines pourvues de racines, étant plongées de la manière dans une dissolution de sulfate indigo absorbent aussi cette dissolution, mais dans un désoxydation, c'est-à-dire sans se colorer elles-r Le sulfate indigotique en présence des racines n pas à se décolorer. Si l'on expérimente au con l'air, on est témoin de deux effets contraires : la de la dissolution indigotique qui reçoit le con l'air offre l'aspect d'une zône bleue, tandis que rieur de cette dissolution devient incolore ou nuance légèrement verdâtre par l'action réductr racines. Dans ces circonstances, les balsamines parfaitement bien, et, en suivant les phénomèn s'y passent, on peut distinguer les organes dans l la matière colorante de l'indigo subit de no modifications. Ainsi on la voit arriver dans les p où, en subissant l'action de l'oxygène, elles nent bleues. En étudiant les parties bleues, de point où la couleur est la plus intense jusqu'à c elle est à peine perceptible, on peut suivre les dations de la couleur en sens inverse de l'arr la sève, et apercevoir les vaisseaux qui l'injecten la fleur[1].

La tige présente aussi quelques points color vaisseaux les plus excentriques sont colorés en preuve d'une oxydation incomplète dans ces o

[1] Cette observation peut se vérifier sur toutes les fleurs en tion; on y voit toujours l'oxydation de la matière colorante, loration est d'autant plus avancée qu'elle s'éloigne davantage seaux injecteurs.

les racines jouissent à elles seules de la propriété éduire une dissolution d'indigo, de manière à pou- l'absorber ensuite, il faut qu'elles possèdent en ne temps le pouvoir de fixer ou d'éliminer une velle quantité d'oxygène; car il n'y a que deux nières de se représenter la désoxydation de l'indigo : u l'indigo devient incolore en perdant de son oxy- e, et alors il doit être absorbé par les racines ou des produits immédiats qui s'y rencontrent; 2° ou, contraire, l'indigo devient incolore en gagnant de ydrogène; or, ce dernier ne pouvant provenir que l'eau décomposée, l'oxygène doit se fixer d'une ma- ière quelconque, ou se dégager par des vaisseaux ap- ropriés.

Ces expériences faites sur des balsamines au moyen de dissolutions de sulfate indigotique, montrent le rôle important que remplissent les racines, et permettent aussi de connaître les organes où se passent les phéno- mènes opposés dans la végétation, c'est-à-dire ceux d'oxydation et de désoxydation. Elles nous font voir en outre que, dans les pétales des fleurs, l'oxydation est complète, comme s'il n'y avait qu'un seul ordre de vaisseaux : ces organes sont les premiers qui disparais- sent. Dans les feuilles, l'oxydation est très-imparfaite, et ce n'est que lorsque la circulation cesse qu'elles su- bissent dans leurs couleurs les dégradations de nuances qu'éprouvent toutes les matières colorantes soumises à une influence oxydante, et qu'elles meurent.

La sève qui passe à travers les bourgeons change de nature : le sucre de canne qu'elle contenait d'abord se transforme en sucre de raisin. De neutre et privée d'a- cide carbonique qu'était la sève, elle devient acide et contient les acides acétique et carbonique. En la voyant subir ces changements, on est forcément conduit à re-

connaître que deux ordres de phénomènes se passent dans les feuilles; qu'il y a décomposition de l'eau en présence d'une certaine quantité de sucre, et formation d'alcool et d'acide carbonique, oxydation de l'alcool et production d'acide acétique, de la même manière que nous avons cherché à le démontrer lorsqu'il s'agissait de la germination. La portion de sucre non décomposée par l'eau se transforme en sucre de raisin (p. 531), ainsi que nous l'avons observé dans la graine, en étudiant la germination.

Si la sève devient plus sucrée en passant à travers les bourgeons, cela tient à ce que la dextrine subit, par l'influence des éléments de l'eau, une modification qui est la même que celle rapportée à la page 529.

Ce qui est surtout de nature à nous faire reconnaître la décomposition de l'eau, c'est que pendant la nuit ces plantes expirent de l'acide carbonique, et qu'il nous est impossible, d'après toutes les raisons que nous avons données (§ 293), d'admettre, comme on le fait généralement, que l'acide carbonique est le produit de l'action de l'oxygène de l'air sur le carbone de la plante. Nous nous expliquons, au contraire, très-facilement ce dégagement d'acide carbonique par la décomposition de l'eau; car, ayant un corps $A = A^1 + CO$
en contact avec . . . . H^2O
il y a . . . . $(A^1 + H^2)\,CO^2$
comme cela a déjà été dit page 527 et suivantes.

Ainsi donc dans les feuilles il y aurait, indépendamment des réactions auxquelles peuvent donner lieu l'acide carbonique, oxydation et élimination d'une certaine quantité de carbone, à mesure que l'hydrogène s'assimile dans la plante. Si le sucre se transforme en alcool et en acide carbonique, c'est en gagnant 2 vol. d'hydrogène et en perdant 2 vol. d'oxyde carbonique,

lesquels passent à l'état d'acide carbonique en se combinant au volume d'oxygène provenant de l'eau décomposée.

On rencontre souvent dans les feuilles et dans certaines parties vertes des plantes, des huiles essentielles. Or, il résulte de nos propres expériences que plusieurs produits, tels que le sucre, la gomme, la mannite et la salicine, qui se trouvent dans la sève de certains arbres, étant décomposés par une base puissante, il y a formation de carbonate par la décomposition de l'eau, et fixation de l'hydrogène de l'eau; après quoi l'on voit apparaître des produits qui ont la plus grande analogie avec ceux que l'on trouve dans les végétaux. Ainsi, par exemple, la mannite calcinée avec de l'hydrate calcique, fournit de l'acide carbonique, et de plus un seul et unique produit, qui est une huile essentielle, laquelle peut être confondue, par la couleur, l'odeur et la densité, avec l'huile essentielle de menthe crépue. Nous n'avons pas encore pu comparer ces deux corps sous le rapport de leur composition, manquant d'huile de menthe crépue assez pure pour établir cette comparaison.

La sève, quoique ayant subi une véritable oxydation, est plus hydrogénée par son passage à travers les feuilles qu'elle ne l'était auparavant; elle pénètre de là aux couches corticales, et y éprouve l'action oxydante de l'oxygène, lequel, sous l'influence de ces organes, brûle une certaine quantité d'hydrogène.

On voit, d'après ce que nous venons de dire, combien sont peu avancées nos connaissances relatives aux phénomènes chimiques de la végétation, puisque parmi les substances qui y contribuent, il n'y a que l'action de l'oxygène, et peut-être celle de l'eau qui soient connues, et encore n'est-ce que très-imparfaitement. L'ex-

périence du moins nous permet de préciser sur lequel des éléments d'une matière organique l'oxygène porte son action, et nous prouve qu'il ne peut oxyder le carbone, lorsque de l'hydrogène ou de l'oxyde carbonique se trouve dans la substance. L'on sait aussi par induction comment l'eau peut se comporter. Le genre de décomposition qu'elle éprouve, nous démontre même par quel artifice l'hydrogène entre comme principe constituant dans la plante. Mais, quant aux autres agents qui contribuent à la végétation, l'on ne sait, nous le répétons, ni par quel mécanisme ni en vertu de quel pouvoir leur action peut s'opérer. Sait-on davantage comment l'oxygène nous est rendu par les plantes? Il est aisé de dire que c'est par la décomposition de l'acide carbonique, par l'assimilation du carbone et par l'expulsion de l'oxygène; mais le prouver, c'est autre chose, car il n'y a aucun fait d'expérience à l'appui de cette opinion.

Une importante question reste donc à résoudre. L'atmosphère ne change pas de composition, puisque l'oxygène qui disparaît est restitué par les plantes. Mais d'où vient alors l'oxygène? Est-ce de l'eau décomposée ou de l'acide carbonique décomposé en oxyde carbonique et en oxygène? ou bien de ces deux composés en même temps?

L'action réductrice des racines laisserait penser que ces organes fonctionnent à la manière d'une pile, et décomposent l'eau. Si cela était prouvé un jour, il n'y aurait aucune raison pour ne pas admettre qu'un semblable genre de décomposition peut avoir lieu pour l'acide carbonique, l'analogue de l'eau.

Savons-nous mieux quelles sont les réactions qui s'opèrent entre les produits hydrogénés et les produits oxygénés? Connaît-on l'ordre de combinaison auquel

s composés appartiennent? Nullement. Les sucres, fécule, s'accumulent à de certaines époques de la vétation et dans de certains organes, parce que ce sont ux-ci qui doivent devenir l'année suivante le siége e la vie du végétal; cela arrive ainsi sans que nous chions aux dépens de quels éléments et en vertu de uel ordre de combinaison cette accumulation de sure a lieu. L'observation nous prouve que des sucs d'aord très-acerbes deviennent peu à peu inertes et bienôt sucrés, et pour s'en convaincre, qu'on suive par xemple la maturation d'une poire pendant son dévepppement : on la trouvera d'abord très-acerbe; cette saveur astringente disparaîtra peu à peu, et enfin la matière sucrée se développera. Les raisins aussi contiennent d'abord une substance très-acide qui, en disparaissant, est remplacée par du sucre. Il se forme là une véritable combinaison, mais nous n'avons aucune idée de l'ordre auquel elle appartient. De ce qu'il nous est impossible maintenant de suivre dans tous leurs détails les phénomènes chimiques qui se passent durant la végétation, en faut-il conclure avec quelques personnes que ces phénomènes diffèrent des phénomènes chimiques ordinaires ou qu'ils sont dépendants d'une autre cause? Non certainement; et nous devons aussi bien nous prémunir contre cette exagération que contre celle qui lui est opposée et nous garder, comme on le fait quelquefois, de partir du laboratoire muni du prisme au travers lequel il nous plaît d'envisager les phénomènes chimiques, pour avoir la prétention d'expliquer tous ceux de ces phénomènes qui se passent dans la nature. Seulement ne perdons jamais de vue les moyens qu'elle emploie, afin que, si nous les comparons avec ceux dont nous faisons usage nous-mêmes, nous puissions nous convaincre toujours qu'il nous

reste beaucoup à faire pour approcher de leur simplicité.

La fécule et le sucre sont évidemment les matières nutritives qui remplissent les fonctions les plus importantes; mais, suivant les conditions où on les place, elles passent en des produits plus ou moins variés. Citons un exemple : le sucre sous l'influence du ferment se transforme en alcool et en acide carbonique; en dissolution dans l'eau, il subit la fermentation *muqueuse*, où plusieurs produits encore mal étudiés prennent naissance; également en dissolution dans l'eau, mais sous l'influence de la chaux, le sucre se transforme en acides malique, carbonique et oxalique, et cela dans des conditions physiques ou de température sensiblement les mêmes.

Quand le rôle de l'acide carbonique sera mieux connu, et qu'on en aura pu tirer quelques inductions d'après des faits bien établis, comme on l'a fait déjà pour l'eau, et surtout pour l'oxygène, il sera infiniment plus facile de pénétrer plus avant et de découvrir la simplicité de la nature, qui est encore mystérieuse pour nous dans la plupart des actions qui s'accomplissent journellement sous nos yeux.

Pour faire comprendre tout l'avantage que l'on peut retirer de l'étude complète de l'action des agents qui concourent à la végétation, nous croyons ne pouvoir mieux faire que de chercher à démontrer que les produits que l'on a retirés jusqu'à présent des végétaux, ont une composition en relation avec les conditions sous l'influence desquelles ils ont pris naissance, ainsi qu'avec les fonctions de certains organes. Appuyons d'abord cette dernière proposition, et nous examinerons l'autre ensuite.

En ne considérant que le rôle physiologique des or-

ganes, on peut diviser ceux-ci en organes de reproduction et en organes de nutrition et de conservation. Les premiers de ces organes sont les *semences*, les *oignons*, les *bulbes*, les *tubercules*, les *racines*, etc. Or, dans tous ces organes on trouve des substances amilacées ou de nature à se transformer en sucre; mais, comme la végétation est périodique, que ces organes sont dans le cas de rester en terre ou à l'intempérie de l'air, et d'être exposés pendant longtemps à l'influence de causes destructives, ils sont tous accompagnés de produits qui contribuent à leur conservation. La semence, avant de germer, doit rester, comme on le sait, plus ou moins longtemps en terre. Durant cette période de repos elle serait exposée à être la proie des insectes ou à pourrir par l'action de l'humidité, si, par une admirable prévoyance du Créateur, elle ne se trouvait accompagnée des produits mêmes qui doivent la protéger contre ces agents destructeurs : voilà pourquoi les semences sont toujours accompagnées d'huiles grasses et d'huiles essentielles, enfin, des substances que l'on emploie avec succès quand on veut conserver des corps organiques qui sont exposés à l'action de l'air et de l'eau.

Pour protéger contre les insectes une substance organique, il faut l'imprégner d'huile essentielle; ce sont aussi ces corps qu'emploie la nature dans le même but, puisque les huiles essentielles se trouvent dans tous les organes précieux des végétaux. En évaluant la quantité d'huile grasse renfermée dans chaque semence, on voit qu'elle est en rapport avec le temps que met la graine à germer; que cette dernière renferme d'autant plus de matières grasses que la germination met plus de temps à s'effectuer.

Un principe gras dans la semence n'a pas seulement pour effet de conserver la graine, mais encore, si l'on

en juge d'après les propriétés qu'ont les huiles d'absorber l'oxygène avec élévation de température, ce principe gras contribue aussi au développement de la germination en absorbant de l'oxygène et en déterminant par une action chimique une élévation de température, dans les conditions physiques où la semence privée d'huile n'aurait point pu germer.

Les racines, les bulbes, etc., organes de reproduction, sont toujours accompagnées de principes âcres ou d'huiles essentielles.

Les fleurs et les feuilles, qui ont des fonctions importantes à remplir pendant la durée de la nutrition, contiennent de même des huiles essentielles plus ou moins volatiles.

L'écorce, organe conservateur de la tige, renferme aussi des produits qui la rendent peu perméable à l'humidité, et qui, en outre, par leur âcreté, la protègent de l'action destructive des insectes.

La relation qui existe entre les organes et les produits immédiats, devient plus frappante encore si l'on étudie celle qui peut s'établir entre les fonctions de ces mêmes organes et la composition des produits qui s'y trouvent.

MM. Gay-Lussac et Thénard ont divisé en quatre classes les substances végétales : 1° en substances généralement neutres formées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène en proportion pour former de l'eau; 2° en substances généralement acides, ou formées de carbone d'hydrogène et d'oxygène, toujours dans les proportions convenables pour former de l'eau, plus une certaine quantité d'oxygène; 3° et 4° en substances de nature huileuse et résineuse formées de carbone; quelquefois d'une certaine quantité d'hydrogène et d'oxygène en proportion, pour constituer de l'eau; plus, une cer-

ine quantité d'hydrogène en excès. Tantôt c'est le rbone qui domine et tantôt c'est l'hydrogène; alors s produits se rapprochent ou s'éloignent plus ou noins des résines ou des corps gras.

D'après la manière dont nous avons envisagé le rôle le l'oxygène, qui, comme nous l'avons vu, porte spécialement son action sur l'hydrogène, tous les corps riches en charbon et ne renfermant qu'une faible proportion d'oxygène, doivent être des produits d'oxydation formés par l'action de l'oxygène de l'air.

Tous les produits dans lesquels l'hydrogène prédomine, et qui ne renferment qu'une faible proportion d'oxygène ou qui n'en contiennent pas du tout, doivent encore être des produits d'oxydation, mais formés par l'eau. Ceux qui sont riches en oxygène doivent être des dérivés d'oxydation de l'oxyde carbonique.

Toutes les substances neutres doivent résulter de la combinaison des produits hydrogénés avec des produits oxydés. Nous ne pouvons en donner de meilleure preuve qu'en citant la transformation des acides malique et tartrique en sucre.

Par conséquent, dans tous les organes des végétaux où peuvent se rencontrer en contact des produits oxydés et hydrogénés, l'on trouvera des substances neutres.

C'est dans l'écorce et dans les couches corticales que la sève s'oxyde par l'oxygène de l'air; c'est donc dans ces parties les plus excentriques que nous devons trouver les résines ou les corps dont la composition s'en approche; et c'est en effet là que nous les rencontrons pour la plupart, car c'est en faisant des incisions à l'écorce de certains arbres que l'on retire les exudations résineuses qui sont livrées au commerce. Toutes les substances qu'on en a isolées renferment du carbone et de l'hydrogène et une petite quantité d'oxygène; l'hy-

drogène y est quelquefois remplacé partiellement par une certaine quantité d'oxyde carbonique. Le carbone et l'hydrogène s'y trouvent toujours réunis dans le rapport de $C^{32} : H^{32}$ ou $C^{34} : H^{68}$.

Par la composition des alcalis végétaux on ne peut douter qu'ils ne soient des produits d'oxydation. Les bases renfermant le moins de carbone et d'hydrogène en contiennent cependant encore quelquefois dans le rapport de $C^{20} : H^{22}$. D'autres bases en renferment, comme $C^{34} : H^{36}$ (il est entendu que nous négligeons ici le nitrogène et l'oxygène qui en font partie). Or, nous les rencontrons précisément dans les organes d'oxydation (les écorces). Telles sont par exemple la *brucine*, la *quinine*, la *cinchonine*, l'*aricine*, et, dans la sève descendante et laiteuse du pavot, la *morphine*, la *narcotine*, la *codéine*, etc.

Les corps gras retirés des végétaux, sont des composés d'un ordre assez élevé, et que nous pouvons toujours, à l'aide d'une base puissante et de l'eau, dissocier au moins en deux produits, l'un acide ou fonctionnant comme tel, et l'autre fonctionnant comme base. Le premier, riche en carbone et ne renfermant qu'une petite quantité d'oxygène, est un produit d'oxydation; car le rapport du carbone à l'hydrogène peut, terme moyen, être exprimé par $C^{35} : H^{70}$. Le second, basique, n'a point subi l'action de l'oxygène libre, mais paraît au contraire avoir éprouvé l'action de l'eau.

Eh bien! où rencontrons-nous ces produits de natures complexes (en ce sens qu'ils sont composés de produits de deux ordres)? Dans les semences, c'est-à-dire dans les organes où l'oxydation a lieu dans leurs parties extérieures et dans l'intérieur desquels arrive la sève désoxydée; mais, par une réaction sur les produits oxydés, cette sève donne naissance à plusieurs

ombinaisons de nature d'autant plus variée que le pro-
uit est plus oxydé.

Les huiles essentielles ne renferment généralement oint d'oxygène. Quand elles en contiennent, c'est en ible proportion. Chaque fois que l'eau est décomposée n présence des produits oxydés renfermant de l'oxyde arbonique, 2 vol. de ce gaz disparaissent et sont remlacés par 2 vol. d'hydrogène fournis par l'eau. Nous vons constaté (p. 556) que c'était dans les parties ertes des plantes que la décomposition de l'eau avait ieu : aussi est-ce précisément dans les feuilles, souvent lans les fleurs, quelquefois dans les écorces charnues, qu'on rencontre des huiles essentielles.

La mannite, la gomme, la salicine, la dextrine, l'amidon et les sucres, en présence d'une base salifiable et de l'eau, se transforment en huiles essentielles, en gagnant une certaine quantité d'hydrogène, et en perdant une quantité correspondante de leur carbone, lequel passe à l'état d'acide carbonique..

Le sucre, la gomme, etc., prennent plus particulièrement naissance dans des organes qui sont soustraits à l'action de l'air, parce que ces produits d'oxydaion se formant par l'eau, il y a de l'oxyde carbonique t de l'hydrogène assimilés à la substance, tandis qu'au ontact de l'air c'est l'hydrogène qui disparaît.

Si l'action déjà un peu connue de l'oxygène et celle e l'eau nous permettent de préciser les organes où se rouvent plus particulièrement certaines substances 'une composition donnée, combien nos vues ne gagneaient-elles pas, si nous connaissions aussi bien l'acion de l'acide carbonique et celle de l'air sur les subtances qui se produisent et si surtout nous avions pu tudier ces dernières? Malheureusement ce que nous avons sur ce genre de phénomènes, est très-borné

et nous ne pouvons nous en prendre qu'à nos méthodes d'analyse, lesquelles sont si peu perfectionnées, que souvent nous prenons le change en croyant découvrir des substances qui n'existent pas dans les matières sur lesquelles nous opérons, ou en laissant passer inaperçues celles qui y existent réellement. Ne perdons point de vue qu'un acide et une base, avec une substance organique et l'eau, peuvent déterminer la dissociation des éléments de ce dernier composé, de manière à détruire des produits existant pour en former de nouveaux; en sorte que dans les cas en apparence les plus simples on se trouve toujours avoir à résoudre les problèmes les plus difficiles de l'analyse.

Du règne animal.

298. Nos efforts devant toujours être dirigés dans le double but de nous perfectionner moralement et d'améliorer nos conditions physiques d'existence, il n'est pas pour l'homme de question plus intéressante que celle qui a trait à lui-même, et il n'en est aucune, il faut le dire, qui provoqua de si vastes et de si utiles recherches. C'est en voulant faciliter ses travaux et diminuer ses fatigues, que l'homme inventa la mécanique; c'est pour protéger son corps contre les intensités du froid et du chaud, qu'il imagina les tissus dont il se couvre, et enfin c'est en cherchant à calmer ses douleurs physiques, à retarder le terme de sa courte existence, que l'homme fit d'immenses et pénibles travaux, dont les résultats lui furent souvent très-profitables. C'est à l'art de guérir que la chimie est redevable de ses premières observations, et la chimie ensuite prêta son secours à quelques arts et à l'industrie.

Le besoin de connaître les influences qui peuvent

nuire ou être favorables à l'homme, ont conduit celui-ci à faire des expériences sur certains animaux avec lesquels il a plus ou moins de ressemblance, afin d'appliquer le fruit de ses observations, soit au profit de son intelligence, soit à celui de sa propre conservation. C'est ainsi que Priestley, en expérimentant sur des oiseaux, put montrer le premier que toute espèce de fluide élastique n'était pas propre à la vie des êtres organiques, et que ses recherches devinrent les préludes des brillantes découvertes de Lavoisier.

A ce besoin de connaître ce qui était propre ou impropre à augmenter ou diminuer notre bien-être, succéda celui de pénétrer la cause des mystérieux phénomènes qui se passent en nous et autour de nous. L'homme ne voulut pas seulement savoir si tels ou tels agents lui étaient contraires, mais ne mettant aucune limite à sa curiosité, il chercha encore à s'expliquer le rôle des agents à l'action desquels il est sans cesse exposé, et qui par conséquent sont étroitement liés avec son existence.

C'est donc par des recherches entreprises sous ce premier point de vue, que l'on sut qu'entre les trente-cinq fluides élastiques connus, il n'en est que deux qui puissent nous servir de milieu ambiant, et au sein desquels nous puissions respirer; encore ne doivent-ils point être isolés, mais se trouver réunis dans les proportions où ils se rencontrent dans l'atmosphère. Tous les autres gaz déterminent plus ou moins promptement la cessation des phénomènes de la vie chez l'homme et chez les animaux, tant parce qu'ils ne peuvent nous fournir l'oxygène indispensable à notre accroissement, que parce que quelques-uns exercent une action beaucoup plus énergique en vertu d'une propriété qui leur est propre et qu'on peut appeler *spécifique*.

C'est encore à ce même genre de recherches que nous devons de connaître maintenant l'action d'une foule de substances qui sont dites *vénéneuses*, et qui ne peuvent être introduites dans nos aliments, ou souvent même ne peuvent être mises en contact avec l'un de nos organes sans provoquer la mort ou apporter du moins un grand dérangement dans les fonctions organiques.

C'est encore par une étude semblable que nous avons appris que telle substance vénéneuse combinée avec telle autre peut être prise comme médicament et même au besoin nous servir d'aliment, tandis que, isolée, elle aurait sur nous l'action la plus pernicieuse.

Si quelques succès ont couronné les travaux faits en vue de connaître quelles sont parmi les substances que l'on connaît, celles qui sont propres ou impropres aux phénomènes de la vie animale, il n'en est malheureusement pas ainsi des constants et laborieux travaux entrepris dans le but d'expliquer le rôle chimique des agents à l'action desquels nous sommes sans cesse exposés ; car c'est à peine si nous avons une idée nette de l'influence qu'exerce sur nous l'oxygène, lequel est de ces agents celui que nous avons le plus étudié et que nous connaissons le mieux. Quoi qu'il en soit, nous allons retracer successivement ici quelques observations relatives à cette dernière question, qui nous semblent propres à faire ressortir les points de ressemblance qui peuvent exister entre le développement et la vie de tous les êtres, toujours considérés sous le point de vue chimique.

Le développement des phénomènes de la vie chez les animaux, leur accroissement ont lieu à des conditions qui sont plus ou moins comparables à celles qu'il est indispensable de réaliser pour que la germination et la nutrition s'accomplissent dans les végétaux. Il est

même certaines classes d'êtres où ces conditions présentent un tel rapprochement qu'on pourrait quelquefois les confondre.

En parlant de la nutrition des végétaux, nous avons dit (§ 289) qu'indépendamment des éléments de l'air les plantes avaient besoin de trouver dans un suc nourricier un aliment indispensable à leur existence.

Dans la vie des animaux, de ceux du moins qui n'occupent pas un rang trop inférieur dans l'échelle des êtres, les deux mêmes ordres de phénomènes s'observent encore. Nous y rencontrons également une substance nutritive qui est dans le règne animal ce qu'est dans le règne végétal l'amidon et le sucre, et il y a même encore cette similitude, qu'il y a passage d'une substance insoluble à une substance soluble, ou l'inverse, comme on l'observe pour la dextrine et l'amidon.

Cette substance nutritive des animaux, c'est l'*albumine*; sa modification, c'est la *fibrine*. Pour se convaincre que ces deux substances jouent dans les animaux le rôle le plus important, il suffit de considérer le développement du poulet dans l'œuf. Au moment où vient d'éclore le poulet, il est complétement formé; ce qui n'a pu avoir lieu qu'aux dépens de l'air et de la substance même renfermée dans l'œuf, c'est-à-dire de l'albumine, qui en faisait la majeure partie. Plusieurs causes physiques et chimiques peuvent rendre cette matière insoluble, et la faire passer dans sa modification que l'on connaît sous le nom de *fibrine*. Si donc l'albumine passe à l'état de fibrine, celle-ci doit pouvoir à son tour repasser à l'état d'albumine, et c'est aussi ce que l'on observe. Si par une cause quelconque un animal ne prend point d'aliment, il pourra bien vivre pendant quelque temps, quarante à cinquante jours, par exemple, sans prendre de nourriture; mais dans

ces circonstances ce n'est qu'aux dépens de sa propre matière. La chaire musculaire, de laquelle il s'alimente, formée principalement de fibrine, disparaît en se transformant en albumine, comme dans la germination la dextrine se transforme en sucre.

On a vu (§ 297) que pour que la végétation s'accomplît parfaitement, il fallait que la plante pût puiser dans la terre par ses racines les sucs dont elle a besoin. Il s'observe chez les animaux quelque chose de semblable, puisque les substances solides et liquides dont ils se nourrissent sont introduites dans une espèce de réservoir particulier appelé *estomac*, dans lequel elles subissent les modifications qui les rendent propres à être absorbées par les vaisseaux lymphatiques, et ceux-ci les entraînent dans le système circulatoire de la même manière que les radicules dans les plantes choisissent et absorbent au sein de la terre les sucs nécessaires à la vie de ces dernières.

Dans le règne animal et dans le règne végétal les phénomènes mécaniques sont les mêmes ; quant aux actions chimiques, elles sont comparables, en ce que chez les uns comme chez les autres il se forme, durant leur accroissement, des produits qui sont souvent de même nature.

L'analogie n'est pas moins grande quand on compare les espèces sous le point de vue de leur reproduction, car l'oviparité reconnue pour toutes les classes animales établit entre elles et les végétaux un nouveau rapprochement. Les ovules sont dans le règne animal ce qu'est la semence dans le règne végétal.

Pour établir les différences qui séparent ces deux règnes, il ne s'agit que de considérer l'ensemble de l'organisation, non-seulement dans les formes, mais encore dans le nombre des organes et des fonctions qu'ils

remplissent. Ainsi les végétaux puisant dans la terre et en dehors de l'individu les matières qui sont propres à leur existence, n'ont besoin que d'un seul ordre de vaisseaux, puisqu'ils peuvent perdre par la transpiration l'excès d'eau qu'ils sont dans le cas d'absorber.

Chez les animaux, au contraire, la nourriture étant introduite dans l'intérieur de l'individu, l'excès des aliments, et ceux de ces derniers qui sont impropres, doivent avoir des canaux et des vaisseaux au moyen desquels l'évacuation peut se faire; c'est pour cela que les animaux ont des organes spéciaux qui sont destinés, les uns à introduire le suc nourricier dans tous les organes, les autres à porter au dehors les matières qui, ayant accompli leurs fonctions ou étant impropres à la nutrition, doivent être rejetées.

Ces ressemblances établies, examinons le rôle chimique des différents agents qui concourent à la vie des animaux, ainsi que les phénomènes qu'ils produisent.

299. *Influence de la chaleur.* L'action de cet agent ne peut être révoquée en doute; pour se convaincre du rôle important qu'il joue, il suffit d'examiner dans quelles conditions de température les phénomènes de la vie deviennent perceptibles dans l'espèce organique qui revit à l'aide du germe et dans quelles conditions son accroissement peut avoir lieu. Dans l'espèce, à l'état embryonnaire, la vie ne *redevient* active qu'autant que l'ovule se trouve porté à une certaine température. On s'en convainc aisément en jetant un coup d'œil sur les conditions dans lesquelles a lieu l'incubation des œufs d'oiseaux, de reptiles et de poissons; car l'on peut remarquer que c'est toujours à des températures déterminées et supérieures à la température moyenne du milieu dans lequel vit l'animal même qui a produit

l'ovule. Il nous paraît même probable qu'en examinant la température d'un *vivipare* durant sa gestation, on la trouverait supérieure à celle qu'il possède après ou avant cette époque.

Pendant l'accroissement des animaux, la chaleur leur est aussi indispensable qu'aux végétaux; car pour vivre ils ont besoin de se trouver dans un milieu porté à un certain degré de chaleur, qui change pour les différentes classes d'animaux, et varie même suivant l'âge des individus appartenant à la même espèce.

L'homme adulte supporte une température bien inférieure à celle que pourrait supporter un adolescent, et celui-ci à son tour supporte mieux une basse température qu'un enfant en bas âge, dont la vie est bien plus dépendante de la chaleur que celle de la plupart des animaux. Il est cependant telle classe d'animaux, *les hibernants*, dont la sensibilité aux variations de température est telle qu'il suffit de les placer dans un milieu à 0 pour déterminer en quelque sorte chez eux la cessation des phénomènes de la vie, de même que dans les plantes la végétation cesse à l'approche des frimas. Bien que toutes les expériences que l'on est dans le cas de faire, prouvent que la chaleur est nécessaire aux animaux, il n'en est cependant aucune qui ait pu nous éclairer sur le véritable rôle de cet agent.

300. *Oxygène*. Il remplit des fonctions importantes dans la vie des animaux. Non-seulement il concourt à la formation des substances organiques dans lesquelles il figure au nombre des principes constituants, mais c'est lui encore qui nous fournit la majeure partie, si ce n'est la totalité de la chaleur qui nous est naturelle et nécessaire pour résister aux causes refroidissantes, lesquelles, si elles n'étaient point balancées, mèneraient bientôt à la mort.

Priestley et Schèle avaient démontré par expérience
e durant la respiration l'air introduit dans les pou-
ons changeait de nature, perdait une certaine quan-
é d'air vital, et qu'en échange l'on retrouvait de
cide carbonique. Lavoisier arriva aux mêmes résul-
ts; mais de plus il eut le privilége de faire voir que la
haleur produite est en rapport avec l'oxygène employé,
insi qu'avec l'acide carbonique qui se forme dans cette
circonstance. Cependant, d'après les expériences de
MM. Dulong et Despretz, la chaleur produite par 1 vol.
d'oxygène pendant la respiration ne correspondrait point
exactement à la chaleur que produirait un même vo-
lume d'oxygène employé à la combustion du carbone
dans nos laboratoires; en un mot il y aurait une portion
de chaleur animale dont on ne connaîtrait point la
source.

L'oxygène disparaissant pendant la respiration, et
cela à mesure qu'il se produit de l'acide carbonique,
on a tout naturellement été conduit à penser que ce
gaz avait pour effet de brûler une portion du carbone.
Mais les mêmes raisons qui nous ont fait repousser
cette manière de voir en étudiant l'action de l'oxygène
sur les végétaux, nous la font encore rejeter, quand
il s'agit d'expliquer l'action de l'oxygène sur les pro-
duits animaux, et nous persistons dans l'opinion émise
(§ 293), que l'oxygène au contraire doit porter son
action sur l'hydrogène.

301. *Nitrogène.* Bien que ce corps semble jouer un
rôle passif dans toutes les réactions que l'on tente avec
lui, il n'en est pas moins un agent indispensable à la
vie animale. Deux raisons suffiront, je crois, pour la dé-
montrer. L'oxygène isolé exerce une action tellement
violente sur les organes des animaux, qu'ils ne peuvent
pas plus vivre dans ce gaz que dans l'un des fluides

élastiques désignés (p. 567). Il faut donc que l'oxygène soit mélangé au nitrogène, comme cela a lieu dans l'air, pour que nous puissions supporter sans danger son action sur nos organes respiratoires. Ainsi, en ne tenant compte que de cette observation, il faut déjà reconnaître au nitrogène une action mécanique, d'après laquelle il atténue les effets trop violents de l'oxygène. D'un autre côté, le nitrogène, faisant partie constituante de la plupart des substances animales, doit remplir des fonctions importantes, à moins que d'établir qu'il y soit produit par les substances alimentaires elles-mêmes et non point par l'air. Mais alors il resterait à expliquer comment il se fait que ce sont précisément les animaux herbivores, lesquels se nourrissent des substances les moins nitrogénées, qui s'assimilent dans le plus court espace de temps la plus forte proportion de nitrogène.

302. *Eau.* Le rôle de l'eau dans la vie animale est comparable à celui qu'elle joue dans les végétaux. Ce rôle est mécanique et chimique : mécanique, parce que, pouvant servir de véhicule, elle transporte les substances nutritives dans les divers organes; chimique, parce que par l'un de ses éléments, elle est dans le cas de fournir en partie l'hydrogène aux matières organiques, et parce que par l'autre l'oxygène détermine des phénomènes d'oxydation.

Les autres substances solides et liquides qui contribuent à l'accroissement sont des sels formés par les mêmes bases que celles que nous avons signalées dans les végétaux (§ 291); ce sont aussi des matières nutritives d'origine organiques, dont le choix n'est point indifférent, puisque les unes peuvent contribuer au développement des animaux et qu'il en est d'autres qui sont capables de déterminer la mort. On peut dire

quant aux premières, qu'elles se rapprochent par la composition de l'amidon et des sucres, accompagnés d'un principe azoté, tandis que les dernières, celles qui sont vénéneuses, se rapprochent des résines par leur composition. Quelquefois même elles renferment du nitrogène au nombre de leurs éléments.

Après avoir signalé les principaux agents nécessaires à la vie animale, ce serait le cas de passer en revue tous les organes au moyen desquels leurs fonctions chimiques s'accomplissent; de signaler ceux de ces organes qui ont le plus d'importance; de chercher à découvrir, soit par voie d'exclusion, soit par l'examen des produits qui naissent sous l'influence de tel ou tel organe, l'ordre des phénomènes chimiques qui s'accomplissent; mais on comprendra, j'espère, qu'en abordant ici une question de ce genre, ce serait en quelque sorte nous écarter du plan de cet ouvrage. Nous nous bornerons donc à faire remarquer, au fur et à mesure que l'occasion s'en présentera, le point qui nous paraîtra être le siége d'une action chimique.

Chez les animaux, ainsi que dans les végétaux, il y a des organes qui occupent le premier rang, en raison de l'importance des fonctions auxquelles ils participent, comme il en est d'autres aussi qu'on peut supprimer sans compromettre l'existence de l'individu auquel ils sont enlevés.

Les animaux, la plupart du moins, ayant de plus que les végétaux des organes de *locomotion*, des organes de déglutition au moyen desquels ils peuvent faire arriver, dans leurs cavités bucales, les matières nécessaires à l'absorption, il semble qu'un bien plus grand nombre de ces organes jouant un rôle secondaire, sont de nature à pouvoir être supprimés. Cependant il arrive encore assez souvent que la suppression d'un organe

de locomotion provoque la mort en raison de
fluence sympathique qu'il peut avoir sur d'autre
ganes avec lesquels il est en communication direc
indirecte. Tout ceci prouve donc combien il est di
d'établir le siége principal de la vie, et nous fait
la nécessité d'étudier cette question dans ce qu'ell
sente de plus général.

303. *Phénomènes chimiques.* Les animaux dan
accroissement sont soumis d'une part à l'actio
corps qui leur servent de milieu ambiant, et de l
à l'action des produits dérivés ou des substanc
mes qui ont été introduites dans leurs cavités b
L'oxygène mélangé à l'azote ou à l'état de fluid
tique, ou en dissolution dans l'eau, détermi
phénomènes les plus importants. A l'aide des va
respiratoires, *poumons, branchies* et *trachées*, il p
dans l'intérieur de l'animal et y détermine soit
tement, soit indirectement des phénomènes d'
tion. Il agit encore sur toutes les parties qui s
d'enveloppe aux animaux, les modifie, et celles-
vent ensuite réagir sur les substances au conta
quelles elles se trouvent.

Les aliments, convenablement préparés par
ganes de mastication et de déglutition, sont intr
dans l'estomac, imprégnés d'une sérosité que du
mastication un système glandulaire a sécrétée. C
rosité est la salive. Cette dernière est alcaline, et
est surtout important de remarquer à son suje
qu'elle renferme une certaine quantité de sulfo-c
potassique. Les aliments demeurent plus ou
longtemps dans ce viscère, suivant les espèces
l'état normal ou anormal de l'individu, et la
des aliments. Pendant tout le temps qu'ils y séjo
ils subissent l'action d'un suc appelé *gastrique*,

it éprouver des modifications notables, puisque
ı de temps ils sont dénaturés et transformés en
pèce de bouillie, que l'on appelle *chyme*.
infinité de travaux ont été faits en vue de dé-
r l'agent qui détermine ce premier acte de la
on. Des personnes ont prétendu que la salive y
le plus grand rôle, en raison de son alcalinité,
tres ont attribué à l'influence du suc gastrique
par l'estomac durant la digestion les réactions
antes qui s'y passent. Ce suc, acide suivant les
st neutre suivant les autres; pour d'autres en-
serait neutre quand l'estomac est vide, et acide
il contient des aliments. Des physiologistes pen-
ussi que la coction ou plutôt la digestion doit
tribuée à l'acide chloride hydrique, qui, selon
e rencontre à l'état libre; et il y en a même qui
tent l'existence d'une substance particulière, la
, laquelle, en présence de l'acide chloride hy-
, opérerait la dissolution des aliments.
conclure de cette diversité d'opinions, si ce n'est
n est encore éloigné du vrai!....
s pensons que durant la digestion il y a déve-
ient d'une certaine substance, qui est aux ali-
des animaux ce qu'est dans les végétaux la dias-
la fécule. L'on peut cuire de la viande ou des
nces amilacées pendant des journées entières sans
ir à les dénaturer chimiquement, tandis que les
nces introduites dans l'estomac y sont prompte-
endues solubles et propres à la nutrition, comme
a fécule placée en présence de la diastase se
rme brusquement en sucre.
ne peut mettre en doute le développement d'un
endant la digestion; mais aussi aucune des ex-
ces qui ont été faites à ce sujet ne prouve, comme

le fait remarquer M. Thénard (t. V, p. 87), que cet acide soit du chloride hydrique.

Le chlorure sodique distillé avec de l'acide lactique ou de l'acide buthyrique, margarique, oléique et acétique, fournit un dégagement de chloride hydrique. Or, en soumettant le suc gastrique à la distillation, il n'est point étonnant qu'il se dégage de l'acide chloride hydrique, puisque le suc gastrique peut être acide, et que le sel marin se rencontre dans presque tous les aliments et fait même partie de la salive, laquelle, comme on l'a dit, se trouve mélangée aux aliments lorsque ceux-ci parviennent dans l'estomac.

Le chyme pénètre de l'estomac dans l'intestin grêle, et là subit de nouvelles modifications, tant par l'action qu'exerce sur lui le produit de deux sécrétions, le suc *pancréatique* et la *bile*, que par l'action des vaisseaux lymphatiques, qui fonctionnent ici à la manière des radicules dans les plantes, en ce sens qu'ils opèrent une véritable séparation des matières qui se trouvent en leur présence. Dans ces nouvelles circonstances, où est placé le chyme, nous n'avons que de faibles notions sur les phénomènes chimiques qui s'accomplissent. La raison en est facile à concevoir : c'est que nos méthodes d'analyses sont trop imparfaites pour nous permettre de connaître exactement la composition du chyme, celle de la bile et du suc pancréatique, et que dès lors nous ne pouvons les suivre dans les changements qu'ils éprouvent par leur contact. Ce qui paraît cependant bien établi, c'est que c'est par l'action du suc pancréatique que le chyme acquiert la propriété de devenir coagulable par la chaleur, en s'appropriant une certaine quantité d'albumine. Enfin, rien ne prouve mieux le peu de fondement de ce qui a été avancé au sujet de l'importante fonction de la digestion, que de

voir des physiologistes révoquer en doute le rôle de la bile et ne l'envisager que comme une matière qui doit être rejetée au dehors.

Par une cause qui nous est tout à fait inconnue, le chyme se transforme en chile et en matières excrémentitielles solides, liquides et gazeuses. Ces dernières sont expulsées au dehors, et le chyle est absorbé par les vaisseaux lymphatiques et par les vaisseaux absorbants du canal intestinal. Mais, ainsi que nous l'avons vu pour les végétaux (§ 297), les matières ne sont point toutes également absorbées, et, pour s'en convaincre, il suffit d'invoquer l'expérience. Ce chyle, absorbé par les lymphatiques, arrive par le canal thoracique dans le système veineux, après avoir, à la vérité, traversé plusieurs systèmes glandulaires. Or, si toutes les substances pouvaient être également absorbées, on les retrouverait toutes dans le sang; mais c'est ce qui n'a point lieu, du moins si l'on en juge d'après des expériences, qui semblent prouver que l'on peut administrer pendant longtemps à un animal, et à de faibles doses, du sulfate sodique, sans jamais le retrouver dans le sang; d'où il faut nécessairement conclure qu'il est exclu par les lymphatiques, ou que, s'il est absorbé, ce n'est point à l'état de sulfate, mais dans un autre ordre de combinaison. Enfin, une meilleure raison peut encore être donnée à l'appui des éliminations de substances diverses, à l'aide de vaisseaux très-délicats, c'est que la composition du sang varie peu, du moins en tant qu'il s'agit des substances salines qui s'y rencontrent.

Le chyle est liquide, incolore, selon les uns, plus ou moins coloré suivant les autres, et il possède la plupart des propriétés du sang. Il est alcalin, susceptible de se coaguler par lui-même, de se transformer en une espèce de sérum semblable à celui du sang, et en un caillot

mélangé de fibrine, d'albumine et de matières grasses. Toutes les réactions que nous venons de passer en revue n'ont en définitive d'autre objet que de préparer les matériaux propres au suc nourricier (le sang). Celui-ci une fois formé, d'autres phénomènes se passent, et il y a mouvement du sang ou ce que l'on appelle *circulation*.

Conduit par la veine cave supérieure, le sang arrive dans la cavité du ventricule droit du cœur, en passant d'abord par l'oreillette; de là il est distribué aux poumons par l'artère pulmonaire. Le sang, en sortant des poumons, est dirigé par des veines, d'abord dans l'oreillette et ensuite dans le ventricule gauche. C'est de ce point qu'il est refoulé aux extrémités, en passant par les artères, lesquelles, en se ramifiant, le distribuent dans toutes les parties de l'organisme. Des extrémités artérielles il pénètre dans les veines, de celles-ci dans les principaux vaisseaux veineux, et enfin de ces dernières il est dirigé dans les veines *cave supérieure* et *inférieure*, et rentre de nouveau dans l'oreillette droite, pour refaire le même trajet que celui que nous venons de lui voir parcourir.

En cherchant à découvrir les phénomènes chimiques qui se passent dans le sang pendant la circulation, on s'aperçoit bientôt que ce dernier a dû subir de notables changements; car sa couleur est différente, suivant qu'il circule dans les vaisseaux qui le conduisent des poumons vers les extrémités, ou dans ceux qui, au contraire, le ramènent des extrémités vers les poumons. Dans le premier cas, le sang est d'un beau rouge vermeil; dans le second, il a une teinte rouge cramoisi. Enfin, le sang *veineux* et le sang *artériel* sont tellement différents, qu'ils ne pourraient être mélangés dans les vaisseaux sans provoquer la mort. Si à l'aide de ces caractères il est facile de juger des modifications qu'a subies le sang durant ce trajet, il ne nous est pas aussi

[redacted]

aisé de nous rendre compte des phénomènes chimiques auxquels il donne lieu; nous pouvons bien dire que le sang arrivé aux extrémités s'y décompose, et qu'une partie s'assimile à tous les organes au travers desquels il passe et qu'il les nourrit. Mais quelle est cette partie qui s'assimile? et comment la séparation s'effectue-t-elle? Il est probable que dans cette circonstance l'albumine subit la modification qui lui est propre et passe à l'état de fibrine. Cette substance n'est cependant pas la seule qui compose le tissu cellulaire, ainsi que les différents organes; en sorte que quand bien même il serait démontré que l'albumine se transforme en fibrine, l'on ne serait guère plus avancé, puisqu'il resterait encore bien d'autres choses à expliquer.

La question qui semblerait devoir être traitée serait celle qui nous ferait connaître dans quel état se trouvent les matériaux que l'on rencontre dans le sang. D'après M. Lecanu, il faudrait y admettre :

	SÉRUM. (1re ANALYSE.)	CAILLOT. (1re ANALYSE.)
Eau	906,00	780,14
Fibrine	»	2,10
Albumine	78,00	65,09
Matière colorante	»	133,00
Matière grasse cristallisable	1,20	2,43
Matière huileuse	1,00	1,31
Matières extractives solubles dans l'alcool et dans l'eau	1,69	1,79
Albumine combinée à la soude	2,10	1,26
Chlorures de sodium et de potassium Sous-carbonate alcalin Phosphate alcalin Sulfate alcalin	8,10	8,37

	SÉRUM. (1re ANALYSE.)	CAILLO (1re ANAL
Carbonate de chaux		
Carbonate de magnésie		
Phosphate de chaux	0,91	2,1
Phosphate de magnésie		
Phosphate de fer...................		
Péroxyde de fer		
Perte	1,00	2,

Le sang est liquide pendant tout le temps qu'il en circulation; mais aussitôt qu'il est retiré de l'ani il se coagule, c'est-à-dire qu'il se prend en caillo serait intéressant de connaître si cette transforma est due à un phénomène chimique ou physique. I reconnaît dans le sang l'existence d'une matière c rante contenant du fer, et l'on prétend que ce n s'y trouve oxydé en combinaison avec l'acide phos rique. Cependant des expériences viennent infi cette opinion, à laquelle on peut aussi opposer le cherches de M. Berzélius. Ce célèbre chimiste a dén tré, 1° que le fer fait réellement partie du sang; 2° le métal n'y est point oxydé, mais qu'il s'y trouve un ordre de combinaison indéterminé, et enfin les acides sulfurique et phosphorique n'y exis point réellement, et n'apparaissent que par l'incir tion du sang. A ces faits nous pouvons encore en a ter d'autres: ainsi, lorsqu'on prend un sel ferri on peut, à l'aide de toutes les substances organi fixes, masquer les propriétés de la base, au poin rendre la dissolution non précipitable par une alcaline, par la noix de galle et par le cyanure fer potassique; réactifs qui servent communément à celer la présence du fer: mais l'oxyde cesse d'êtr

sensible aux réactifs lorsque l'on fait usage d'un sulfure alcalin, parce qu'il y a sulfuration du fer, et que ce sulfure, ne pouvant, par rapport aux substances qui se trouvent en présence, jouer le même rôle que l'oxide, est précipité de la dissolution.

La conséquence que nous tirons de ce fait, c'est que le sang ne précipitant point par les sulfures alcalins, le fer ne doit point y figurer à l'état oxydé, et l'on peut même penser qu'il y est engagé dans une combinaison de laquelle le soufre fait partie.

En traitant le sang par le chlore, celui-ci doit agir de préférence sur l'hydrogène, et ne point attaquer le phosphore et le soufre dans les combinaisons desquelles ils font partie. Le sang en contact avec le chlore se trouve décoloré, et il y a précipitation d'une matière insoluble. La partie qui reste liquide renferme du fer, que décèlent facilement les réactifs; elle ne contient pas trace de sulfate, mais des quantités à peine perceptibles de phosphate. L'on dirait vainement que ces sels sont masqués dans ces réactions au point de ne les pouvoir découvrir; car nous nous sommes assuré, par des expériences directes, qu'en introduisant des quantités déterminées de sulfates et de phosphates dans le sang décoloré par le chlore, ces composés salins pouvaient être isolés des liquides qui primitivement ne renfermaient point de phosphates et de sulfates.

Vauquelin a constaté, et nous avons répété son expérience, que le sang abandonné à lui-même laisse déposer une grande quantité de soufre. Quelle est donc la combinaison qui peut ainsi abandonner le soufre? Ce ne peut certainement pas être un sulfate : le sulfocyanure potassique existe dans la salive; on ne peut en douter. Mais que devient ce composé? Est-ce lui qui est combiné avec le fer pour constituer la matière co-

lorante? Nous croyons pouvoir nous prononcer affirmativement en faveur de cette dernière opinion, laquelle est soutenue par quelques expériences inédites, et dans le détail desquelles nous ne jugeons pas à propos d'entrer maintenant.

Les difficultés ne sont pas moins grandes lorsqu'il s'agit d'expliquer les changements que subit le sang dans son passage à travers les poumons.

Si tous les physiologistes sont d'accord pour reconnaître que c'est dans les poumons qu'est le siége de l'action de l'air, où ce dernier est introduit par l'inspiration, et d'où, après avoir rempli ses fonctions, il est repoussé au dehors par le mouvement d'expiration, il n'en est plus ainsi lorsqu'il s'agit de décider si l'action de l'oxygène a lieu dans les poumons mêmes ou ailleurs. Quelques personnes prétendent que l'oxygène agit dans les poumons en y opérant une véritable combustion, qui fait passer le carbone à l'état d'acide carbonique. D'autres, au contraire, soutiennent que l'oxygène dans le sang est simplement dissous à la faveur des poumons, et qu'à mesure que sa dissolution s'opère, il y a déplacement de l'acide carbonique qui s'y trouverait déjà en dissolution. D'après cette dernière opinion, le sang saturé d'oxygène irait des poumons aux extrémités, et reviendrait de nouveau aux poumons. Mais pendant ce trajet l'oxygène se serait fixé sur le carbone par l'influence des organes au travers desquels le sang circule, L'acide carbonique maintenu en dissolution ne se dégagerait que par l'action déplaçante de l'oxygène. M. Edwards, qui a émis cette opinion, s'est appuyé d'une expérience à laquelle il faut se rendre et que voici : en faisant respirer dans de l'hydrogène une grenouille dont les poumons étaient privés d'air, l'acide carbonique n'en a pas moins continué à se dégager; ce qui

prouve que cet acide ne prend pas naissance dans le poumon même.

Ainsi que nous l'avons déjà dit (p. 573), nous ne pouvons admettre l'action de l'oxygène sur le carbone, mais seulement sur l'hydrogène, et ici, comme dans les plantes, la formation de l'acide carbonique nous paraît être le produit de la décomposition de l'eau par une substance qui peut perdre 2 vol. d'oxyde carbonique et gagner 2 vol. d'hydrogène. Mais cette manière de voir a besoin d'être fortifiée par des faits : ce qui est déjà en sa faveur, c'est que l'hydrogène se combine avec l'oxygène de préférence au carbone, et qu'en outre, admettant la décomposition de l'eau, c'est l'unique moyen d'expliquer comment l'hydrogène s'assimile aux matières organiques.

Le sang éprouve encore des changements d'un autre genre, puisque, en passant à travers les reins, il sécrète l'urine sous l'influence de ces organes. On sait que de l'aorte partent communément deux gros vaisseaux qui la mettent en communication directe avec les reins, et que ceux-ci, d'une autre part, envoient des veines à la veine cave inférieure; en un mot, que les reins sont en communication avec le sang *artériel* et avec le sang *veineux*.

Des personnes ont pensé que les fonctions des reins avaient pour effet d'opérer une séparation de la matière qui ne peut plus servir aux fonctions de la vie, d'avec celle qui l'alimente, et qui par cela même doit être expulsée au dehors.

L'on a aussi considéré les reins comme des espèces de cribles ou de filtres, au travers desquels passerait le sang, lequel, chargé de matières impropres à la vie, les abondonnerait par l'influence de ces organes. Si les choses se passaient réellement ainsi, il faudrait que le

sang renfermât les matériaux de l'urine. Or, un ex
comparatif et rigoureux du sang et de l'urine est
traire à cette manière de voir. En effet, parmi les
stances renfermées dans l'urine, celles que l'on
contre principalement sont : de l'urée, des sulfa
des phosphates en abondance, de l'acide uriqu
quelquefois des oxalates, c'est-à-dire des compos
ne se rencontrent pas dans le sang lorsque celui
à l'état normal, ainsi que nous nous en sommes
par des expériences réitérées. La composition de l
nous prouve, en outre, que les substances qui e
partie sont de véritables produits d'oxydation ; exe
les *acides oxalique, urique, lactique*, etc. D'après
nous sommes conduit à attribuer aux reins des
tions autres que celles qu'on leur supposait, e
envisager comme des organes d'oxydation, qui
leur influence, détermineraient l'oxydation de cer
substances renfermées dans le sang. Cette oxydat
fait-elle par l'oxygène, dont le sang artériel qui
aux reins se trouve saturé ? ou est-ce par l'oxygè
l'eau décomposée ?

Il ne nous est pas possible de nous prononcer c
tivement à cet égard ; cependant nous ferons rema
que l'urine, étant un produit d'oxydation, ren
de l'ammoniaque, tandis que le sang n'en co
point. Or, comment reconnaître la formation de
base concurremment avec celle d'autres produit
dés, si ce n'est en admettant l'oxydation par
car cette dernière, étant décomposée, peut fou
quantité d'hydrogène nécessaire pour former de
moniaque. En reconnaissant aux reins le pouv
déterminer l'oxydation et la séparation de quelqu
des produits renfermés dans le sang, il faut aus
mettre qu'il y a dans l'urine formation de plusieur

stances oxydées. Nous venons de dire (p. 513) que le soufre et le phosphore existaient dans le sang dans un état particulier : il est donc naturel qu'on rencontre dans l'urine des phosphates et des sulfates. A cette occasion nous avons observé qu'on parviendrait probablement un jour à démontrer la présence des composés du cyanogène dans le sang. L'oxydation du cyanogène conduirait à l'urée; car un cyanate en contact avec un sel ammoniacal et l'eau détermine la formation de cette substance : l'urée alors ne serait point encore formée à sa sortie des reins, mais seulement les éléments qui la constituent. Eh bien! c'est précisément à cette conséquence que nous ont conduit des expériences faites sur une grande échelle, et commencées il y a trois ans. Ayant exposé de l'urine à une température de — 13° à — 18°, elle se congela successivement de l'extérieur à l'intérieur, et au centre se trouvait un sirop incristallisable, dans lequel on pouvait ajouter de l'acide nitrique sans qu'on vît se former le moindre précipité. En chauffant cette liqueur pendant quelques instants avec la précaution de prévenir toute concentration, elle acquit la propriété de fournir un abondant précipité de nitrate d'urée.

Suivant le sexe et l'espèce, le sang, dans de certaines circonstances, subit un autre genre de modification. En passant à travers les glandes mammaires, il se transforme en lait, lequel est aussi un produit d'oxydation, car on y remarque la présence des sulfates et des phosphates. L'albumine y a subi de notables changements, puisqu'elle y est remplacée par de la matière caséeuse qui a les plus grands rapports avec l'albumine soluble, dont elle ne diffère que par quelques caractères seulement.

La composition du sang, celle du lait et de plusieurs

produits animaux, passent, aux yeux des chimistes, pour être bien connues, et cependant il nous est tout à fait impossible d'établir une relation entre les matières qui se rencontrent dans le lait et l'urine et celles qui se trouvent dans le sang. Une irritation provoquée à la peau, soit par la piqûre d'un insecte, soit par un vésicatoire ou par une brûlure, etc., a toujours pour résultat la formation d'une sérosité principalement formée d'albumine. Une cause quelconque venant à déterminer un état anormal sur les parties d'un organe, occasionne souvent une formation abondante de *pus* dont la composition présente le plus grand rapport avec le lait. Eh bien! malgré ce que l'on sait sur la composition de la peau et de la chaire musculaire, on ne peut suivre les transformations qu'elles subissent en passant à l'état d'albumine ou à celui de caséum purulent. D'où vient cela, si ce n'est de l'imperfection de nos moyens d'investigation? Il est bien difficile, pour ne pas dire impossible, de nous assurer de la préexistence ou de l'état dans lequel se trouve une substance que l'on retire d'un organe ou d'une sécrétion de l'urine par exemple. En effet, l'on sait que, se trouvant en contact avec l'eau, dans telles ou telles conditions de température ou avec tels ou tels composés faisant fonction d'acides ou de bases, les substances organiques se décomposent, en donnant naissance à des corps dont on était loin de prévoir la formation : cette mobilité, une fois connue, on ne peut plus admettre, comme on le faisait autrefois, qu'une substance retirée de l'urine, soit par l'eau, l'alcool ou l'éther (agents inertes en apparence), y existait réellement.

Quand on réfléchit aux phénomènes que produisent le ferment et la diastase sur le sucre et la fécule, à l'influence de l'eau sur les amandes amères, sur la semence

de moutarde, etc., on comprend tout ce que l'on pourrait espérer pour la science de l'étude chimique des fonctions animales, entreprises sous un point de vue semblable. Nous devons donc chercher à connaître les matières qui existent réellement dans un organe, afin de ne point les confondre avec les produits dérivés dont la formation est due le plus souvent aux agents que nous employons. Ce n'est qu'à l'aide de ces distinctions nettement établies que nous pourrons pénétrer plus avant, nous livrer à l'examen le plus important, c'est-à-dire à celui des produits qui résultent des modifications de certaines substances et des conditions dans lesquelles elles peuvent avoir lieu. Voilà l'idée que nous nous sommes faite de la manière dont la chimie animale semble devoir être étudiée, et, dans le peu que nous en avons dit, on aura sans doute pu remarquer que nous avions principalement pour but de faire ressortir notre ignorance sur ce sujet, laquelle doit être attribuée en grande partie à la marche imprimée aux travaux qui ont été faits dans ces derniers temps.

Du règne minéral.

304. Lorsque les corps organisés arrivent au terme de leur existence, les éléments qui les constituent se dissocient de telle sorte que les produits de leur décomposition sont précisément ceux des éléments inorganiques qui leur ont donné naissance. D'après cela, en y comprenant la matière qui représente les corps organiques en état de destruction, le règne *inorganique* embrasse la nature entière, aussi bien la substance qui compose le milieu au sein duquel nous vivons, que celle qui est solide et liquide et qui constitue notre sphère terrestre.

Considérée sous le point de vue le plus général, notre planète offre l'assemblage de plusieurs corps réunis formant un tout, dans lequel on peut observer le mouvement, l'accroissement, en un mot ce que nous appelons *la vie chez les êtres organisés*. Dans l'accroissement de ces derniers, on remarque, 1° une circulation au moyen de laquelle la matière est successivement soumise à deux influences opposées; d'une part à l'action de l'air et des corps oxydants, de l'autre à l'action de l'air et des corps désoxydants ou de nature combustible. Or, n'est-ce pas aussi une circulation que cette allée et cette venue des eaux qui les poussent tantôt de l'extérieur à l'intérieur, et l'inverse, de l'intérieur à l'extérieur? Les inégalités que l'on rencontre à la surface de la terre, et qui impriment une direction à l'eau, circonscriraient cette circulation sur les points de la terre qui, par leur structure, servent de bassins à l'eau, si la vaporisation et la condensation de cette dernière, sous forme de pluie et de rosée, ne venaient en quelque sorte contre-balancer ces effets physiques, en distribuant l'eau d'une manière plus uniforme. 2° Dans l'ensemble des corps dits *inorganiques*, on voit aussi la matière sous deux états de combinaison, et de telle sorte qu'une partie exerce une action réductrice sur les composés en présence desquels elle se trouve, et que l'autre, au contraire, exerce une action oxydante. En se livrant à un examen scrupuleux des roches, on peut se convaincre, comme l'a fait M. Voltz, que dans les unes c'est l'élément combustible qui domine, et que dans les autres l'élément comburant a détruit tout ce qui était de nature combustible. Ce savant géologue a désigné sous les noms de *blanches* et de *noires* ces deux espèces de roches. Sans cet antagonisme dans les propriétés chimiques des corps, nous ne pourrions, ainsi

que nous l'avons déjà dit (p. 513), concevoir le mouvement de la matière.

Ayant déjà énuméré (p. 503) les substances qui composent notre planète, et rappelé les principales divisions que les géologues ont cru pouvoir établir entre les différentes parties de la matière qui la compose (p. 502), il ne nous reste plus qu'à examiner, sous un point de vue spécialement chimique, les actions qui s'accomplissent à la surface comme au sein de la terre; en nous bornant cependant, pour celles qui sont physiques, à énoncer les principaux effets qu'elles produisent, et qui concourent aux actions chimiques, sans entrer dans les détails qui sont du ressort de la géologie, l'une et l'autre de ces actions ayant pour résultat tantôt la destruction des corps existant déjà, et tantôt, au contraire, la formation de roches nouvelles.

305. *Phénomènes de destruction.* Les animaux, ainsi que les végétaux, en arrivant au terme de leur existence, sont exposés aux causes de destruction sans cesse agissantes, c'est-à-dire à l'action de l'air, de l'eau et d'une température plus ou moins élevée. L'air détermine une fermentation par laquelle les éléments des corps qui ont cessé de vivre se dissocient d'autant plus facilement que la température est plus élevée.

De cette décomposition des matières organiques, résultent principalement, 1° de l'acide carbonique; 2° du carbure tétra-hydrique; 3° de l'ammoniaque; 4° de l'hydrogène. Ces gaz se dégagent bien en partie dans l'air; mais la majeure partie reste cependant en dissolution dans l'eau, et comme celle-ci peut renfermer différentes substances salines en dissolution ou en suspension, au nombre desquelles se rencontrent les sulfates potassique, sodique et calcique, il se forme ordinairement des sulfures correspondants, parce que toutes

les fois que ces sulfates se trouvent en contact avec des substances organiques en décomposition, ils sont toujours transformés en sulfures; ces derniers exercent à leur tour une action sur les corps environnants, soit en agissant comme bases, s'ils se trouvent en contact avec des sels terreux (d'alumine), soit en se comportant comme des agents sulfurants, en présence des sels solubles ou insolubles, appartenant aux deux dernières divisions du tableau (p. 473), ou bien en présence des oxydes de nature à pouvoir être sulfurés par les sulfures alcalins (p. 467). Pendant que tous ces genres d'altération ont lieu, l'eau, par son intervention, peut dissoudre ou maintenir en suspension les produits qui se sont formés et les charrier au loin.

Les autres substances qui composent la surface de notre globe terrestre, c'est-à-dire celles qui ne sont pas comprises dans les espèces animales et végétales, et que l'on nomme *inorganiques*, ne sont pas moins exposées que ces premières à subir une sorte de décomposition. Ainsi les roches qui ont pris naissance sous l'influenc d'une température élevée ont dû subir, par leur refroi dissement, un changement d'état physique. Des arran gements réguliers entre les corps qui les constitue ayant eu lieu, il s'est formé des amas hétérogènes, le quels ne peuvent résister à l'action simultanée de l'a et de l'eau. Il suit de là que la matière qui compo ces roches finit par se déliter, et que les débris aba donnés à eux-mêmes se trouvent soumis à l'actio physique et chimique de l'eau.

Parmi les roches ignées qui se trouvent à la surfa de la terre, celles qui se délitent le plus promptemen à l'air, sont principalement les roches feldspathiqu formées de silicate d'alumine et de silicate sodique o potassique; or, au fur et à mesure qu'elles se désagr

gent, le silicate alcalin est dissous par l'eau et entraîné au loin par ce liquide. Le silicate d'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que les débris de la roche non encore altérée, sont insolubles dans l'eau, mais subissent son action physique, qui les entraîne tous en opérant une séparation des corps les plus denses, lesquels restent sur place, d'avec les corps plus légers qui sont charriés par les eaux à une distance d'autant plus grande que leur densité est plus faible.

Les roches de formation aqueuse étant au contact de l'air et de l'eau dans des conditions autres que celles où ces roches se trouvaient quand elles ont pris naissance, sont également attaquées par ces deux agents, et l'eau, en agissant chimiquement sur elles, pourra quelquefois en opérer la dissolution. Il y a donc à examiner si ces roches de sédiment sont détruites par une action physique ou chimique, l'une et l'autre pouvant s'exercer isolément ou simultanément. Quand elles sont détruites par une action chimique, c'est ordinairement lorsqu'elles sont formées par les carbonates calcique et magnésique, ceux-ci pouvant être dissous à la faveur de l'acide carbonique qui se trouve en dissolution dans plusieurs eaux. La résistance qu'opposent ces carbonates à l'action de l'acide carboniqne renfermé dans certaines eaux, dépend de l'état d'agrégation de ces sels qui n'est point le même.

Les roches peuvent encore disparaître par l'action que les dissolutions salines exercent sur les carbonates calcique et magnésique. Toutes les fois que des dissolutions renferment des bases autres que les oxydes potassique, sodique, lithique, barytique, strontique, calcique et magnésique, elles sont toujours décomposées par les deux carbonates ci-dessus, lesquels s'emparent de l'acide et déplacent la base. C'est ainsi que les sul-

fates cuivrique, zincique et ferreux, qui dans la ture peuvent se trouver en présence des carbon calcique et magnésique, sont décomposés en sulfate cique et magnésique, et les oxydes cuivrique, zinc et ferreux, mis en liberté, se combinent avec l'a carbonique pour former des carbonates. Lorsqu actions chimiques s'effectuent, les produits, quoiq solubles dans l'eau, peuvent cependant être entr par elle; ce qui dépend uniquement des condi physiques dans lesquelles se trouvent les composés vellement formés.

Les roches en général (plutoniques et neptunien à l'intensité près, sont toutes exposées à des m causes de destruction. La végétation qui peut s'é au-dessus d'elles y détermine à la longue des ph mènes de décomposition. La roche se délite : une tion est enlevée par l'action des racines des pla l'autre, en devenant pulvérulente, se trouve so puissance physique de l'air et de l'eau. Les unes co les autres de ces roches sont exposées à l'action é des eaux. Les torrents, les rivières, les fleuves flots de la mer finissent toujours par détruire une quelconque; mais l'intensité de l'action de l'eau dé non-seulement de la vitesse et de la force du cou mais aussi de la nature des roches. Celles qui se d sent le plus facilement par des causes physiques genre, sont principalement formées par des dépôt tritiques de roches de formation ignée, tels que sable, etc. (1er groupe, p. 502).

L'air, par ses principes constituants, peut aussi gréger les éléments d'une roche qui aurait pris nais hors du contact de l'oxygène, et dans des condi où, loin de pouvoir s'oxyder, elle aurait, au contr perdu l'oxygène qu'elle contenait. Dans les nou

conditions où se trouve une roche de cette nature, elle doit donc absorber de l'oxygène dès qu'elle est en contact avec lui, et les composés qui en résultent sont alors exposés à l'influence physique et chimique de l'eau et de tous les corps qui sont en présence.

C'est ainsi que des espèces minérales disséminées, ou formant une couche, s'oxydent, étant mises en contact avec l'air, et cela, parce que la couche supérieure qui les préservait de l'action de l'air a été enlevée par une action chimique.

Les sulfures de fer et de cuivre sont dans ce cas. Formés au sein de la terre, quand ils apparaissent à sa surface, ils se trouvent en contact avec l'oxygène, qui, en agissant sur eux, les transforme en sulfates ferreux et cuivrique. Ces sulfates une fois produits, subissent l'action des corps qui sont en leur présence; si ce sont des bases salifiables, les oxydes sont mis en liberté, et l'oxyde ferreux, en absorbant une nouvelle quantité d'oxygène, passe à l'état d'oxyde ferrique. Ainsi donc, l'apparition de certains corps au contact de l'air peut produire, comme on le voit, une série d'actions consécutives et dépendantes les unes des autres; car ce que nous avons dit des sulfures cuivrique et ferreux s'applique à tous les composés du même genre. Enfin il est encore des roches (*terrains non stratifiés*) qui, par une cause inconnue, contractent un autre arrangement moléculaire. L'oxyde manganeux qui s'y trouve comme partie constituante est peu à peu mis en liberté, et, en s'emparant d'une certaine quantité d'oxygène, passe à l'état de suroxyde manganique, que l'on voit souvent à la surface de ces roches.

Formation des terrains.

306. Des roches se forment sous nos yeux en vertu de plusieurs causes : ainsi, par exemple, l'eau produit des dépôts salins, et cela parce que, pénétrant dans l'intérieur de la terre, elle y séjourne plus ou moins longtemps sur des produits de natures diverses, se charge de ceux de ces produits qu'elle peut dissoudre, et, par une force opposée à la précédente, revient à la surface de la terre, où elle subit l'action mécanique de l'air, lequel, en s'emparant de l'eau, opère une espèce de distillation dont le résidu est la matière saline qui a été charriée. L'eau chargée de matières salines peut aussi céder à l'air ou aux corps qui se trouvent en sa présence, une portion des corps tenus en dissolution, et l'autre, n'étant plus soluble dans l'eau, se précipite. Des dépôts se forment encore par l'action mécanique de l'eau ; celle-ci circulant avec une certaine rapidité sur des terrains désagrégés, entraîne avec elle les corps dont la pesanteur n'est point assez grande pour résister à l'action physique de l'eau qui tend à les maintenir en suspension ; ces corps viennent alors se ranger dans un ordre que déterminent leurs principales propriétés physiques. C'est en vertu de ces deux actions mises en jeu que se forment certains calcaires (*calcaires incrustants, tufes, stalactites, stalagmites*, etc.), ainsi que la majeure partie des couches appartenant au 1er groupe (p. 502).

Les différents matériaux provenant des altérations chimiques et physiques qui ont lieu à la surface de la terre, servent ou à la formation de terrains nouveaux, ou à modifier des terrains existant déjà. De ces matériaux tenus en dissolution ou en suspension dans l'eau, les premiers sont : la silice, l'acide borique, le sulfide

ydrique, les silicates potassique et sodique, les sul-
ites potassique, sodique, magnésique, calcique, li-
iique, strontique, cuivrique et ferreux; les carbonates
otassique, sodique, magnésique et calcique; les bi-
rbonates sodique, potassique, calcique, magnésique,
de l'oxyde ferrique, tenu en dissolution à la faveur
l'acide carbonique; les nitrates calcique, magné-
que, sodique, potassique et lithique; les chlorures
otassique, sodique, calcique et magnésique; les phos-
iates sodique et magnésique; rarement les iodures,
s brômures, les sulfures potassique, sodique, calcique
magnésique. Enfin toutes les parties solubles des
rps organisés peuvent se rencontrer en dissolution
ns les eaux; mais jamais les substances énumérées
-dessus ne se trouvent réunies dans une même eau,
arce que plusieurs d'entre elles y étant incompatibles,
excluent mutuellement.

Les seconds, ceux qui sont tenus en suspension, sont:
s carbonates calcique et magnésique, 1° parce que
es carbonates sont des détritus d'un banc calcaire fria-
le ou de coquillages qui se sont trouvés exposés à l'ac-
ion érosive de l'eau; 2° parce qu'ils ont été déposés
ar l'eau qui les tenait en dissolution au moyen de l'a
ide carbonique; 3° parce que enfin ils sont des pro-
uits d'une double décomposition, opérée par l'action
es carbonates potassique ou sodique sur les sels cal-
ique et magnésique, lorsque les uns et les autres se
ont rencontrés. Il se trouve aussi en suspension dans
eau des matières argileuses, véritables détritus des
ldspaths; des sables de natures diverses, depuis les
bles les plus fins jusqu'aux sables arénacés. Enfin
eau peut tenir en suspension des êtres organisés qui
nt échappé à une entière destruction. C'est ainsi que
on voit des plantes, des arbres, des animaux même

être charriés par les eaux, et tous ces corps, quels qu'ils soient, solubles ou insolubles, s'accumulent sur certains points, et cela en raison des propriétés physiques de l'eau.

Pour concevoir comment il arrive que ces matières se retrouvent plus particulièrement sur certains points de la terre que sur d'autres, il suffit de se rappeler que les roches ne résistent pas uniformément à l'action des agents destructeurs, et que de là naissent sans cesse des inégalités de terrains. A ces inégalités viennent encore s'ajouter celles qui résultent des soulèvements qui s'opèrent, soit au moment où les matières entrent en fusion, époque pendant laquelle une grande quantité de gaz se dégage et tend à se frayer une issue; soit pendant le refroidissement de la matière, laquelle éprouve alors un changement d'état moléculaire, qui fait qu'une force expansive repousse vers sa surface les parties centrales de la terre. Toutes ces inégalités de terrains déterminent l'écoulement des eaux, dirigent celles-ci des points les plus élevés dans les vallées, lesquelles, par leur forme, peuvent généralement être comparées à une série de bassins superposés les uns aux autres. Il y a alors déversement de l'eau d'une vallée dans une autre vallée, de celle-ci dans un lac, d'un lac dans un autre lac, et enfin de ce dernier dans la mer; déversements qui se font toujours au moyen des rivières et des fleuves. Pendant le trajet que l'eau parcourt, elle ne change de composition qu'autant qu'elle rencontre sur son passage des substances solubles ou insolubles exerçant une action sur elle. Quant aux matières qu'elle tient en suspension, elle les abandonne à mesure que son courant diminue, et c'est par ces actions mécaniques que l'on s'explique les différents dépôts d'aluvion.

Les substances en dissolution, et les plus légères parmi

ui y sont en suspension, se rendent dans la mer, réactions très-compliquées peuvent avoir lieu, e c'est là qu'aboutissent des eaux chargées de produits, qui ne peuvent tous rester en dissolu- ns ce liquide en présence les uns des autres. Les s potassique et sodique, se trouvant en contact s sels magnésique et calcique, déterminent par décomposition la formation des silicates cal- et magnésique, sels qui contractent à leur tour velles combinaisons avec les autres corps en pré- lesquels ils se trouvent. Ces mêmes silicates en ce du sel marin sont décomposés de telle ma- ue l'acide silicique est mis en liberté à l'état pul- t ou gélatineux. La soude ou la potasse de ce devient libre, et tend à déplacer les bases inso- qui, à l'état salin, se trouvaient en sa présence. mme la chaux peut être déplacée et que cette n contact avec du sel marin et une quantité suf- d'eau, transforme, comme on le sait, le sel en carbonate sodique cristallisé et en chlorure e, on peut par cette réaction s'expliquer la for- du *natron* (carbonate sodique) qu'on retire s salés. Ajoutons cependant qu'il n'est point be- admettre la décomposition du sel marin pour ier la formation du carbonate sodique, puisque, part, la soude provenant du silicate décomposé carbonater, et que de l'autre, les sulfates étant rmés en sulfures par les substances organiques omposition, il suffit que le sulfure sodique pro- de la réduction du sulfate sodique se trouve en avec de l'oxyde ferrique hydraté, pour qu'il y tantanément formation de sulfure ferreux et e sodique qui se carbonate ensuite.

eaux chargées de carbonates potassique et sodi-

que réagissent sur les eaux qui renferment des sels magnésiques et calciques ; de là résultent des doubles décompositions, et il y a formation de carbonates calcique et magnésique.

Les substances tenues en suspension, ainsi que celles qui ont été formées par doubles décompositions, s'éloignent des bords de la mer, et s'accumulent dans les endroits où l'eau, plus tranquille, leur permet de se déposer dans un ordre que déterminent les propriétés physiques de ces corps. Pour l'explication de ces phénomènes, j'engage le lecteur à lire l'admirable travail de Lavoisier *sur les couches modernes horizontales qui ont été déposées par la mer*, publié en 1789, et inséré dans les *Mémoires de l'Académie*, en 1793.

Ces dépôts se faisant en présence de matières organiques qui ont été charriées par les eaux ou qui vivaient déjà au sein de cet élément, ces matières, dis-je, ne doivent point s'y trouver disséminées d'une manière irrégulière, et, en effet, on les y rencontre dans une situation déterminée par leur centre de gravité et par leur volume spécifique, lequel est en rapport avec celui de la matière qui les enveloppe de toutes parts.

Quant aux substances tenues en suspension, les plus denses se déposent les premières ; ce sont, 1° les détritus de roches ignées qui n'ont subi qu'une action mécanique ; 2° les détritus de roches ignées en partie décomposés ; 3° et enfin les détritus de roches calcaires ; auxquels peuvent s'ajouter les détritus des coquilles qui ont été brisées et pulvérisées sur le rivage de la mer. Viennent se déposer ensuite les calcaires imprégnés de silice hydraté, et enfin toutes les variétés de calcaires depuis le calcaire compacte jusqu'à la craie, compos le moins dense, et qui est évidemment le produit d'un double décomposition.

Quelle que soit l'étendue du bassin occupé par les eaux de la mer, il doit avoir une capacité déterminée; or, comme il s'y accumule sans cesse des matériaux, tant ceux tenus en dissolution ou en suspension dans les eaux qui y aboutissent, que ceux qui sont formés par l'altération des terrains situés à la côte, et dont les parties les plus ténues sont toujours ramenées au centre de la mer, ce bassin doit peu à peu se combler. Ce qu'il perd en profondeur, il doit le regagner en étendue; par conséquent il y aura déversement d'eau qui s'effectuera toujours dans le même sens. Ce déversement pourrait cependant ne point avoir lieu d'abord si les parties qui bordent la mer étaient de nature à résister au choc de ses flots; dans ce cas il y aurait changement dans le niveau des eaux jusqu'à ce que celles-ci eussent vaincu la résistance qui s'opposait à leur épanchement.

Pendant tout le temps que ces matières sont baignées par les eaux, il n'y a que les parties qui se forment chimiquement qui prennent de la consistance; les autres restent dans un état mou, jusqu'à ce que, dans des conditions de dessiccation, il arrive un moment où elles s'échauffent (sans cependant pouvoir entrer en fusion) par une espèce de fermentation due à la présence des matières organiques. C'est à l'action de ces températures très-basses, sur les matières organiques enfouies au sein des eaux, qu'il faut attribuer la formation des houilles et des lignites. D'après des observations qui nous sont particulières, nous sommes porté à penser que les houilles ne diffèrent des lignites qu'en ce que les premières seraient formées sous l'influence d'eaux chargées de chlorure sodique et de sulfate, tandis que les lignites seraient le produit de l'action de l'eau douce sur les végétaux. Ayant abandonné pendant plusieurs années du bouleau dans une dissolution de sel marin,

ce bois s'est noirci et transformé en substance de nature bitumineuse. L'on sait que le bois retiré du fond des lacs a l'aspect et les propriétés du lignite. En défaisant, il y a deux ans, le petit pont du Rhin entre Strasbourg et Kehl, construit depuis 1811, on trouva que la portion des piliers qui était plongée dans l'eau était en grande partie transformée en lignite.

La carbonisation peut encore être attribuée à une autre cause. Il est parfaitement établi que les sulfates sont réduits par les substances organiques. Or, l'élément réducteur de celles-ci c'est l'hydrogène; par conséquent la présence des sulfates qui passent à l'état de sulfures doit activer la carbonisation d'une substance végétale. Les substances animales subissent moins facilement une carbonisation de ce genre; car, étant d'une décomposition facile, ce n'est que dans des circonstances particulières qu'elles peuvent subir des changements lents et progressifs, capables de les amener à l'état charbonneux.

Par une cause que l'on ne peut encore bien expliquer, quelques points de la terre sont portés à une température telle, que toutes les parties qui environnent ce foyer de chaleur entrent plus ou moins complétement en fusion, et alors disparaissent la plupart des propriétés caractérisant les roches formées par dépôts; couches régulières superposées les unes aux autres, espèces minérales, débris de matières organiques même, tout a disparu; et au lieu d'un tableau qui serait l'image d'actions accomplies successivement et sans secousse, l'on ne voit qu'une masse d'apparence homogène, formée de corps insolubles dans l'eau, et parsemée d'espèces minérales cristallisées, lesquelles ont pris naissance pendant que la matière était encore liquide, ou postérieurement quand, par un changement d'état molécu-

laire, une cristallisation de la masse solide a pu avoir lieu.

D'apres le court aperçu que nous venons de donner du mouvement de la matière, on s'aperçoit encore que c'est l'eau et la chaleur qui jouent les principaux rôles. L'eau favorise l'action chimique de bien des manières : elle dissout les corps, tant ceux qui se trouvent à la surface qu'à l'intérieur de la terre, et elle les met tôt ou tard en contact les uns avec les autres. Or, comme les corps qui se trouvent à sa surface ne peuvent point être de même nature, il doit y avoir réaction entre les corps qui se trouvent en présence, ce qui explique la formation de plusieurs terrains à la surface comme à l'intérieur de la terre, ainsi que la disparition d'autres terrains déjà formés, parce que, d'une part, l'action chimique peut avoir pour résultat la formation de produits qui se fixent sur le lieu même où ils ont été formés, et que, de l'autre, cette action chimique peut avoir aussi pour effet l'enlèvement de la matière. L'eau, par la propriété qu'elle a de charrier les corps, finit par en mettre en présence, qui n'ont souvent d'autre rapport entre eux que leur densité. En examimant la part qu'a la chaleur aux phénomènes géologiques, on voit qu'elle n'opère pas seulement des combinaisons entre des corps qui ne peuvent s'unir à la température ordinaire, mais encore que son action tend à mettre en mouvement la matière; car l'arrangement de celle-ci étant une fois effectué sous l'influence de l'eau, on ne voit pas par quelle cause elle pourrait continuer à se mouvoir, si la chaleur, en mettant les corps en fusion, ne réunissait ces derniers de manière à produire des arrangements qui ne pourraient avoir lieu sans son concours, mais qui, à la vérité, cessent d'exister aussitôt que les corps sont soustraits à son influence et qu'ils sont soumis à celle de l'air et de l'eau.

Il n'est donc pas plus rationnel d'admettre que tout ce qui existe s'est formé sous l'influence de l'eau que sous l'influence du feu, puisque le concours simultané de ces agents est indispensable au mouvement de la matière. En reconnaissant la nécessité de ce concours pour les faits qui s'accomplissent sous nos yeux, nous ne pouvons, à moins d'être inconséquent, faire autrement que d'admettre que l'eau, ainsi que la chaleur, ont contribué en commun à tous les phénomènes qui se sont passés dans les temps les plus reculés.

Cette opinion n'est cependant pas celle qu'ont adoptée la plupart des géologues pour expliquer l'existence des terrains cristallisés (terrains primitifs), dans lesquels on ne rencontre ni cailloux, ni débris de matières organiques, aucun des caractères enfin des roches formées par dépôts; car il est des géologues qui admettent que la matière qui constitue notre planète était primitivement en dissolution dans l'eau et qu'elle s'est cristallisée; d'autres, au contraire, pensent que la terre a primitivement existé à l'état de fusion ignée, et que peu à peu, en se refroidissant, elle a passé de l'état liquide à l'état solide, et qu'elle continue journellement à se refroidir. Quoique ces deux opinions soient tellement opposées qu'on ne puisse les rapprocher, elles ont cependant ceci de commun, qu'à l'époque dont il s'agit une seule cause aurait agi sur la matière, et que la terre n'aurait renfermé alors aucun être organisé.

On a avancé beaucoup d'arguments en faveur de l'hypothèse d'après laquelle la matière aurait primitivement été en fusion. C'est par elle qu'on a cru pouvoir se rendre raison de la forme de notre planète, de l'absence de tout être organisé pendant les premiers âges de la terre, de leur apparition et de leur disparition successives au fur et à mesure que par son refroidisse-

t la terre atteignait le degré de température où telle
ce organisée pouvait vivre ou devait cesser d'exister,
s'est expliqué ainsi comment des animaux, ainsi que
végétaux, qui ne peuvent vivre ou végéter que dans
régions chaudes, se trouvent à l'état fossile dans
couches de terrains situées dans des climats où les
mes espèces ne peuvent plus vivre maintenant.

On ne peut juger de la valeur de cette hypothèse
e par un examen scrupuleux des faits, dont la juste
préciation peut seule nous permettre de tirer des in-
ctions fondées sur ce qui a dû se passer autrefois.

Si la matière qui compose notre globe terrestre avait
éellement existé momentanément à l'état de fusion
omplète, toutes les parties qui s'offrent à nos regards
levraient jouir des mêmes propriétés physiques, porter
vec elle le cachet d'un même âge; ce qui n'est pas,
puisque les géologues distinguent dans les terrains an-
ciens plusieurs espèces de granites.

Dans cette même supposition, tous les points de la
sphère fondue et refroidie étant nécessairement d'une
même composition, auraient dû être également atta-
qués, à moins que d'admettre que la terre était primi-
tivement baignée sur quelques points dans un milieu
autre que celui que nous lui connaissons actuellement.
C'est encore ce que ne sanctionne pas l'observation,
puisque l'on voit de nombreuses inégalités dues à des
surfaces qui ne sont point également impressionnables
à l'action des agents chimiques ou physiques.

Comme ce n'est qu'une cause générale qui aurait pu
déterminer la fusion de notre planète, des effets en
tout semblables à ceux qui ont dû se passer dans les
premiers âges de la terre, ne devraient pas continuer
à se reproduire sur des points circonscrits et par des
causes toutes locales. Or, c'est cependant ce qui a lieu,

et tout semble prouver que la terre a été mise en fusion sur quelques points circonscrits de la même manière que nous l'observons aujourd'hui. Qu'on étudie les produits de différents volcans, et que l'on compare d'abord les produits des volcans les plus modernes avec ceux des volcans les plus anciens, et enfin ces derniers avec les terrains primitifs, et l'on ne pourra, malgré les caractères qui les distinguent, s'empêcher d'établir quelque rapprochement entre les uns et les autres. On trouvera à peu près la même différence entre les produits des volcans modernes et des anciens, qu'entre ces derniers et les terrains primitifs, ou qu'entre les granites modernes et les vieux.

Ces différences doivent nécessairement exister; car comment concevoir que des masses fondues à des époques éloignées, peut-être de quelques milliers de siècles, aient pu conserver le même caractère physique, puisque, ainsi que nous l'avons déjà établi à plusieurs reprises, il y a arrangement des molécules, même lorsque la matière est à l'état solide? Ces caractères de dissemblance doivent aussi ressortir de ce que les matières soumises à l'action de la chaleur ne sont plus identiquement les mêmes, et qu'elles peuvent varier, non pas sous le rapport de la composition élémentaire, mais sous celui des proportions et surtout de l'origine des matières. On sait que les substances qui ont été chauffées à plusieurs reprises finissent par devenir tout à fait infusibles. Si donc la chaleur vient à opérer la fusion des terrains formés par dépôts, au nombre desquels se trouvent des roches détritiques de terrains ignés, l'on conçoit que la fusibilité de ces terrains sera d'autant plus facile et plus complète que les parties détritiques auront été soumises moins souvent et moins longtemps à l'action du feu.

oit donc que les roches ignées les plus anciennes, ême qu'elles auraient une composition identique le des roches ignées modernes, doivent se pré- vec un aspect physique différent, et l'on com- que l'on ne puisse se servir de ce caractère tiel pour établir que la formation de ces roches à d'autres causes qu'à celles qui déterminent ation des roches ignées actuelles.

ébris organiques ne pouvant se rencontrer dans ains d'origine ignée, l'absence de ces débris terrains primitifs qui sont aussi ignés ne prouve s plus qu'il y a eu fusion d'une partie seule- ie de la totalité de la masse terrestre. Les fos- i se rencontrent dans les groupes de terrains es y sont distribués, ainsi que les substances es, d'après leurs principales propriétés physi- l'on doit les y observer superposées les unes aux ans un ordre qui n'est point arbitraire; par ent, quand bien même l'on rencontre plus par- ment dans les couches inférieures des terrains es, des fossiles appartenant aux zoophites, mo- etc., on n'en peut pas conclure pour cela que ces individus qui ont apparu les premiers sur

que l'on trouve dans nos contrées les plus les fossiles dont les espèces actuellement vivantes les régions les plus chaudes, faut-il nécessaire- inférer qu'à l'époque où ces espèces végétales ales ont été déposées là, la température de ce infiniment plus élevée qu'elle ne l'est actuelle- que c'est une des preuves du refroidissement de ? Non certes; car, d'une part, l'on n'a aucune e que ces êtres fossiles aient réellement vécu ndroit même où on les retrouve, et de l'autre,

le changement de température d'un des points de la surface de la terre peut dépendre de bien d'autres causes que du refroidissement qu'on lui suppose, notamment du déplacement des eaux et des soulèvements qui, l'un et l'autre, peuvent apporter de notables changements dans la température d'une contrée.

En voyant sur un même point une réunion d'êtres fossiles qui évidemment n'ont pu vivre ensemble, puisque leurs conditions d'existence sont toutes différentes, il faut bien reconnaître que si les uns ont vécu sur le lieu même où on les trouve (exemples : les *poissons*, les *zoophites*, etc.), les autres y ont été charriés (palmier et mammifères). Ceci admis, ne doit-on pas se demander si toute espèce d'être peut se retrouver à l'état fossile, l'homme par exemple? et si parmi ceux que l'on rencontre, le squelette en sera toujours conservé, ou bien si l'on ne retrouvera seulement que quelques-uns de leurs organes épars?

Les êtres fossiles qui se trouvent disséminés dans des terrains, y sont placés en vertu des mêmes causes que celles qui ont agi sur les substances minérales qui leur servent d'enduit. Or, par cela même que ces dernières substances n'y sont pas toutes arrivées au même état, il n'y a pas de raison, à notre avis, pour qu'il en soit autrement des corps organiques qui ont cessé de vivre, et cela d'autant plus que, n'ayant pas tous la même composition, ils résistent inégalement aux causes de destruction auxquelles tous les êtres organisés sont exposés après leur mort.

Pour peu qu'on y réfléchisse, on s'explique pourquoi l'homme et les animaux domestiques ne se sont pas encore rencontrés à l'état fossile; car quand bien même l'usage de brûler et d'inhumer les cadavres humains n'aurait pas existé et n'existerait pas encore, leur dé-

composition facile, la nourriture que leur substance offre aux carnaciers et en général à tous les habitants de la terre et des eaux, seraient déjà des causes suffisantes pour qu'on ne vît point l'homme figurer au nombre des fossiles. Les animaux domestiques disparaissent soit en servant de nourriture à l'homme, soit en devenant la proie d'animaux qui se repaissent de leur chair. En un mot, tout animal d'une décomposition facile, servant d'aliment aux êtres qui vivent dans le lieu même où il est déposé, ne pourra que très-rarement se rencontrer à l'état fossile.

Ceux des fossiles qui conservent leur complète organisation sont, parmi les êtres qui ont vécu sur le lieu même ou sur un point non éloigné de celui où on les rencontre, les huîtres, les ammonites, les bellemnites, etc., c'est-à-dire les espèces dont l'enveloppe peut supporter l'action prolongée de l'eau et des substances salines sans perdre leur forme. Si l'on retrouve, en même temps que ces derniers, des poissons, des reptiles, etc., avec tous leurs organes, quoique étant d'une décomposition facile, c'est probablement parce que ces animaux ont pu, durant la retraite des eaux, s'accumuler en dernier lieu sur un point où, en cessant de vivre, ils se sont déposés tranquillement et sans dislocation de leurs organes. Parmi les êtres qui ont vécu à des distances plus ou moins grandes du lieu où ils se trouvent déposés, on voit figurer tous les végétaux en général, mais plus particulièrement les plantes *monocotylédones*, et enfin un petit nombre d'animaux, les pachidermes, et quelques bêtes fauves; en un mot, les êtres qui résistent le mieux à l'action de l'eau, et qui peuvent le plus longtemps flotter au sein de ce liquide.

De nos jours nous voyons encore se produire des effets de ce genre; car un grand nombre de végétaux sont

continuellement entraînés dans les mers, où ils vont constituer des terrains fossilifères, que seront peut-être dans le cas d'observer plus tard les générations futures.

Les éléphants qui se trouvent actuellement charriés par les eaux, et enveloppés par les glaces, ne finiront-ils pas aussi tôt ou tard par se trouver un lit dans lequel ils constitueront à leur tour des fossiles, semblables à ceux que l'on rencontre actuellement sur des points isolés, et où des courants les ont probablement entraînés?

Ceux des habitants des eaux et de la terre qui sont par eux-mêmes d'une destruction facile, ou qui, vivant sur les côtes de la mer, peuvent être brisés par ses flots, ne se rencontrent jamais à l'état fossile que par fragments. Les parties que l'on retrouve sont celles qui par leur composition résistent le mieux aux causes destructives; et voilà sans doute pourquoi l'on ne retrouve souvent que les dents des requins et des poissons et que les ossements épars de certains carnaciers (ours, hyènes, etc.).

En examinant quelles sont les causes qui ont dû agir pendant que se sont formés les dépôts fossilifères, on voit que non-seulement les propriétés physiques des corps fossiles leur assignent un étage déterminé dans la série des terrains, mais encore que leur composition chimique, la propriété qu'ils ont de se détruire totalement ou en partie, en exclut un certain nombre. Aussi la position, l'absence ou la présence de tel ou tel genre de fossile au sein de la terre ne peuvent pas servir d'argument pour prouver d'une manière absolue que la terre a été généralement en fusion, et que c'est à son refroidissement que doit être attribuée l'apparition des êtres dont les restes se retrouvent à l'état fossile.

En admettant que les causes anciennement agissantes

étaient semblables à celles qui [illegible] actuelle-ment sous nos yeux les principaux phénomènes géologiques, les choses n'auraient pu se passer autrement que cela paraît avoir eu lieu quand on remonte des effets qui nous sont connus aux causes qui ont dû les produire.

On est conduit aux mêmes conséquences en partant de la composition chimique des roches : car la nature des principes qui les constituent nous étant connue, nous devons pouvoir remonter plus ou moins facilement aux éléments qui ont concouru à leur formation. Admettons que sur un point quelconque la terre soit amenée à l'état de fusion, et que l'action de la chaleur s'exerce du centre à la surface de la terre; puis examinons quels sont les phénomènes qui se passeront pendant le temps que les parties de ce point de la terre seront chauffées. Celles-ci pourront être représentées dans leurs constitutions par une seule ou par plusieurs séries de terrains de sédiments superposés, tantôt marins, tantôt lacustres ou tous les deux à la fois. La composition élémentaire des uns et des autres de ces terrains pourra toujours être représentée par de l'acide silicique libre, par des silicates hydratés, par des carbonates calcique et magnésique, par du chlorure sodique, du sulfate calcique, des substances organiques, du fer et du manganèse oxydés, des argiles, et enfin par des espèces minérales plus ou moins répandues.

Ces substances décomposables ou indécomposables par la chaleur sont en partie oxydées et en partie oxydables directement ou indirectement; en sorte que, mises par la fusion en contact immédiat, elles doivent réagir les unes sur les autres, soit en formant des combinaisons d'un ordre plus élevé, soit en s'altérant réciproquement. Les oxydes potassique, sodique, li-

thique, calcique, magnésique et aluminique qui s'y trouvent à l'état salin, ou qui peuvent prendre naissance par l'oxydation des combinaisons de leurs radicaux, étant irréductibles sous l'influence de l'acide silicique, par le carbone et l'hydrogène, doivent former avec ce dernier acide des silicates, et c'est en effet ces composés qui représentent la majeure partie des terrains primitifs. Mais pour comprendre comment toutes ces bases peuvent se retrouver en combinaison avec l'acide silicique, il faut étudier à fond les réactions qui peuvent avoir lieu.

La chaleur à elle seule décompose les carbonates dans leurs éléments, bases et acides; c'est donc comme si les bases de ces carbonates étaient libres en présence de l'acide silicique. Le sulfate calcique n'est point décomposé par la chaleur seule, tandis qu'il l'est, par ce même agent, sous l'influence de l'acide silicique, avec dégagement d'acide sulfureux et d'oxygène. Ce que nous venons de dire du sulfate calcique s'applique aux autres sulfates de la première section. Ces mêmes sulfates en contact avec le carbone peuvent passer à l'état de sulfures, lesquels au contact de l'eau et d'un acide se transforment en sulfide hydrique et en oxyde qui s'unit avec l'acide. L'on voit donc que par l'une ou l'autre des causes précédentes les bases sulfatées doivent passer à l'état de silicates. Mais si du sulfate calcique se retrouve dans des terrains ignés, sa formation ne peut être que postérieure, à moins que la composition de la masse fondue ne présente un excès de base, laquelle donnerait de la stabilité à l'acide sulfurique, celui-ci étant toujours déplacé par un acide fixe ou par un composé capable de jouer ce rôle.

Les chlorures sodique, potassique et calcique, qui se rencontrent abondamment dans plusieurs terrains, étant

inaltérables par le carbone et l'hydrogène, et ne se combinant point avec l'acide silicique, ne formeraient pas de silicates s'ils n'étaient susceptibles d'être oxydés par l'eau sous l'influence de l'acide silicique, circonstance dans laquelle il y a formation de silicate et dégagement de chloride hydrique. Des actions directes ou bien consécutives ramènent donc, comme on le voit, une série de radicaux à un même ordre de combinaison, qui est particulièrement déterminé par la présence de l'acide silicique. Le carbone et l'hydrogène, corps réducteurs, peuvent déterminer la formation de composés qui n'existaient pas dans les terrains de sédiment soumis à l'action de la chaleur. Des sulfates, par l'influence qu'exercent sur eux le carbone et l'hydrogène, passent à l'état de sulfures. Ceux-ci provoquent des doubles décompositions en agissant sur des oxydes ou sur des composés salins; et de ces doubles décompositions résultent de nouveaux sulfures, formés par les métaux qui ont le plus de tendance pour le soufre. Comme c'est principalement le fer et le cuivre qui restent de préférence en combinaison avec le soufre, ce sont aussi les sulfures de ces mêmes métaux que l'on rencontre dans les terrains primitifs. Le carbone et l'hydrogène venant à réagir sur des composés oxydés, peuvent les réduire et les faire passer à l'état métallique; en sorte que dans les terrains primitifs, indépendamment des métaux dont les combinaisons binaires d'un ordre quelconque sont destructibles par l'action de la chaleur, l'on doit trouver encore à l'état métallique, les métaux dont les oxydes sont réductibles par le carbone et l'hydrogène, lors même que ces oxydes se trouvent en présence de l'acide silicique. Mais pendant que ces réactions se passent, des produits volatils devenant libres doivent se dégager. Ce sont, 1° de l'eau qui imprègne

le terrain et qui se vaporise; 2° de l'acide carbonique provenant de la décomposition des carbonates, ou de la réduction par le carbone des composés oxydés; 3° du chloride et du sulfide hydrique fournis par l'oxydation au moyen de l'eau, des chlorures et des sulfures alcalins en présence de l'acide silicique; 4° enfin de l'acide sulfureux mis en liberté par l'altération des sulfates. Il doit se dégager en même temps des substances gazéifiables, telles que certains composés chlorurés (chlorures cuivrique, ferrique, plombique, zincique, etc.).

Il ne suffit pas de connaître les substances qui peuvent être expulsées d'un point de la terre en fusion; mais on doit surtout s'attacher à savoir si elles le sont d'une manière continue ou d'une manière intermittente. Enfin, il faut savoir aussi si les produits peuvent se rencontrer réunis, en supposant qu'ils puissent être expulsés en même temps.

Si toute la portion de terrain soumise à l'action de la chaleur, au lieu d'être constituée par une série de couches hétérogènes, comme cela a lieu réellement, était homogène; ou bien, ce qui est impossible, si toutes les parties hétérogènes pouvaient, en un instant, se trouver en présence les unes des autres, il est évident, en supposant toujours que l'action de la chaleur fût continue, que le dégagement des matières gazeuses serait aussi continu, et cela à partir du moment où le terrain commencerait à se décomposer jusqu'à celui où tous les corps en présence se seraient mis en équilibre; mais comme il n'en est point ainsi, il en faut donc conclure que le dégagement de gaz qui s'effectue durant la fusion des terrains de sédiment doit être *intermittent*. En effet, qu'on se représente l'étage inférieur d'un terrain de sédiment chauffé au point d'entrer en fusion, si ce n'est par lui-même, du moins par le con-

ours des couches qui lui sont supérieures, il doit se dégager de l'eau à l'état de vapeur, et qui se condensera plus tard; puis l'acide silicique et les silicates (dépôts détritiques), agissant peu à peu sur les calcaires plus ou moins purs qui leur sont superposés, dégageront tout l'acide carbonique de ces carbonates, en se combinant, avec leurs bases. Pendant que l'acide silicique exercera son action sur les bases, les matières organiques se décomposeront, et par l'action que le carbone et l'hydrogène produisent sur les substances oxydées de nature à pouvoir être réduites, il se formera de l'eau, et de l'acide carbonique. En admettant que la chaleur ait produit son effet sur les différentes couches composant un terrain, le dégagement de gaz cessera d'avoir lieu, bien que la chaleur continue à se propager de loin en loin, en déterminant la fusion ou le ramollissement des corps chauffés, et cela parce que la couche qui commence l'étage du terrain supérieur à celui qui a été chauffé d'abord étant de nature siliceuse, il ne peut se dégager aucun gaz pendant que cette couche subira seule l'action de la chaleur. Le dégagement des gaz ou fluides élastiques n'apparaîtra de nouveau que lorsque la chaleur portera son action des couches siliceuses aux couches calcaires qui leur sont superposées, à moins que pendant que la matière est en fusion il n'arrive de l'eau à de certains intervalles, laquelle eau peut opérer instantanément la décomposition des sulfures et des chlorures en présence de l'acide silicique, ou bien qu'au fur et à mesure que la chaleur agit, des couches de sulfates calcique ne se trouvent placées en contact avec des matières charbonneuses, lesquelles feraient nécessairement passer le sulfate calcique à l'état de sulfure, en dégageant de l'acide carbonique.

Pour savoir si tous les gaz qui se dégagent pendant

que la chaleur produit son action sur un terrain quelconque se rencontrent à la fois, il suffit d'envisager l'action qu'exerce l'acide sulfureux sur le sulfide hydrique; celle du chloride hydrique sur les sulfures; et enfin de tenir compte des doubles décompositions qui sont possibles, pour se convaincre que tous ces gaz ne peuvent se trouver réunis. Si le sulfide hydrique et l'acide sulfureux se détruisant réciproquement ne peuvent se dégager en même temps d'un volcan, les dépôts de soufre dans le voisinage des terrains volcaniques ne permettent pas de mettre en doute l'existence, du moins momentanée, du gaz sulfide hydrique et du gaz sulfureux. Quand bien même ce dernier ne serait point décomposé par le sulfide hydrique, il ne peut pas figurer d'une manière constante, au nombre des produits volatils émanés d'un volcan, parce que, étant décomposé par le chloride hydrique, et en outre susceptible d'être absorbé par les carbonates, il disparaît toujours.

Le chloride hydrique, par sa solubilité dans l'eau, par l'action qu'il exerce sur beaucoup de sulfures, sur les oxydes, sur quelques sels, et en particulier sur les carbonates, ne peut se dégager que très-rarement et même d'une manière accidentelle, parce qu'il est absorbé par presque tous les corps, et que son hydrogène passe à l'état d'eau ou de sulfide hydrique.

Le sulfide hydrique, par son action sur l'acide sulfureux et les composés oxydés, par celle qu'il exerce comme acide sur les carbonates, ne doit aussi se rencontrer qu'en petite quantité dans les gaz émanés des volcans.

Le nitrogène ne s'en dégage qu'autant que des nitrates existaient dans les terrains en fusion et s'y sont décomposés, ce qui est très-rare.

L'acide carbonique ne pouvant réagir sur aucun des

produits qui prennent naissance en même temps que lui, et n'ayant d'ailleurs pas d'action sur les matières qu'il est dans le cas de rencontrer durant son trajet, il doit toujours se retrouver à l'état libre.

On acquiert des notions assez exactes sur la nature des gaz qui se dégagent pendant la fusion d'un des points de la terre, en analysant les gaz qui sont vomis d'un volcan en activité, ou bien si le foyer volcanique n'est point à découvert, en analysant les eaux qui arrivent des entrailles de la terre, et qui ont pu recevoir les émanations gazeuses du volcan.

Parmi les fluides élastiques qui se dégagent des volcans, on rencontre, mais très-rarement, de l'acide sulfureux et du nitrogène. Il peut aussi y avoir, mais en petite quantité, du chloride et du sulfide hydrique. L'acide carbonique y figure constamment.

L'étude que l'on a faite des eaux minérales conduit aux mêmes résultats. Les eaux thermales et les eaux froides renferment de l'acide carbonique libre, et quelquefois aussi du sulfide hydrique.

Sans entrer dans tous les détails des phénomènes qui se passent lorsque les substances que nous avons vu (p. 503) ne figurer qu'en petite proportion dans la composition de notre planète, sont mises en contact par l'action de la chaleur, faisons cependant remarquer quel est le degré d'importance que l'on doit attacher à une étude de ce genre. Les sulfates en contact avec les chlorures, produisent des combinaisons très-fluides ou volatiles, qui se séparent dans tous les cas par l'éloignement du composé chloruré en raison de ses propriétés physiques; c'est ainsi que les chlorures sodique, potassique et calcique opèrent très-aisément la décomposition du sulfate cuivrique en chlorure cuivrique ou cuivreux très-fluide, lequel coule et pénètre avec la plus

grande facilité à travers les parois des vases dans lesquels on les fait réagir.

Les sulfates et phosphates plombique en présence des mêmes chlorures subissent une prompte décomposition, de laquelle résulte du chlorure plombique très-fluide, qui peut même se dégager en abondance à l'état de vapeur, si la température est assez élevée.

Les sulfates barytique et strontique en contact avec du chlorure calcique sont décomposés, et il y a formation de chlorure barytique et strontique très-fusibles qui peuvent se séparer. D'autres sulfates que ceux que nous venons de citer, les silicates et les borates, les tungstates, les chrômates et les molybdates, sont capables de donner lieu à des doubles décompositions de ce genre, lorsqu'ils se trouvent chauffés en présence des chlorures alcalins, et il en résulte des composés qui, étant ordinairement expulsés du foyer de chaleur, vont produire quelquefois, à de grandes distances, les actions les plus mystérieuses. Stables dans les conditions où ils ont pris naissance, ils cessent de l'être dans les nouvelles conditions où ils se trouvent, et finissent par repasser directement ou indirectement aux composés desquels ils dérivent. Le chlorure plombique ainsi formé par la double décomposition du sulfate plombique en présence d'un chlorure repasse bientôt à l'état de sulfate, soit en rencontrant un sulfate soluble qui détermine la précipitation du plomb à l'état insoluble, soit en rencontrant un sulfure ou un sulfide qui le transforme en sulfure, lequel, par la fixation ultérieure d'une certaine quantité d'oxygène, se transforme à son tour en sulfate. Ce que nous venons de dire du sulfate plombique s'applique aux autres composés que nous avons indiqués ci-dessus ainsi qu'au chlorure sodique.

Ce dernier composé, en contact avec certains oxy-

sels, peut donner naissance aux chlorures ferrique, zincique, cuivrique, plombique, bismuthique, ainsi qu'au chloride hydrique, et cependant tous ces composés finissent par repasser tôt ou tard à l'état de sel marin, qui leur a donné naissance. Voici comment : les chlorures, en rencontrant les carbonates calcique et magnésique, sont décomposés; il y a formation de chlorure calcique et magnésique, d'oxydes ou de carbonates ferrique, zincique, cuivrique, plombique, bismuthique, qui sont mis en liberté. Le chloride hydrique se décompose plus facilement encore; car il est absorbé par plusieurs oxydes, plusieurs sulfures et séléniures; par tous les carbonates, et enfin par différents autres sels. De toutes ces réactions, il résulte toujours un chlorure correspondant; mais comme dans ces circonstances il n'y a que les chlorures calcique, magnésique, sodique, lithique et potassique qui puissent exister (p. 511) en présence des calcaires, on voit qu'à moins d'avoir été saturé par un composé appartenant à ces cinq métaux, le chloride hydrique doit repasser indirectement à l'état de chlorure calcique et magnésique. Ces deux derniers chlorures venant à être entraînés par les eaux, celles-ci finissent par arriver dans des bassins où elles rencontrent d'autres eaux chargées de silicate sodique, et il y a alors, par double décomposition, formation de silicates magnésique et calcique insolubles et de chlorure sodique soluble.

C'est principalement dans les mers, où se réunissent les eaux des différents points de la surface de la terre, que le chlorure sodique (sel marin) doit se produire, ou bien dans des lacs, où aboutissent en même temps des eaux qui charrient les produits divers des émanations souterraines des volcans, ainsi que les substances résultant des altérations que des roches feldspathiques

éprouvent au contact de l'air. Comme les deux actions opposées n'ont pas une égale énergie, puisque l'action brusque de la chaleur détermine les phénomènes volcaniques, et qu'au contraire l'action lente de l'air et de l'eau altère peu à peu les terrains feldspathiques, les produits volcaniques doivent être surabondants, et c'est en effet ce que l'on remarque; car, indépendamment du sel marin, les chlorures calcique et magnésique se retrouvent toujours dans les eaux de la mer. Mais, comme ils y sont en présence des sulfates sodique et calcique, les altérations que ceux-ci peuvent éprouver de la part des substances organiques, la double décomposition qui peut avoir lieu entre le sulfate sodique et le chlorure calcique, nous ramènent enfin au sel marin. On ne peut admettre que les choses se soient passées autrement, car l'on ne rencontre pas de gisement de sel marin, sans accompagnement de plâtre (sulfate calcique) et de carbonate magnésique. Ce dernier corps est le produit du déplacement de la magnésie appartenant au chlorure et au sulfate, au moyen de la chaux ou de la soude qui peuvent devenir libres, ainsi que nous l'avons dit (p. 599).

Des arrangements opposés n'ont pas seulement lieu sous l'influence du feu et de l'eau, ils s'effectuent encore lorsque les matériaux qui constituent les terrains se trouvent alternativement en présence de corps réducteurs et de corps oxydants. Parmi les premiers figurent principalement les débris organiques, et parmi les seconds l'air et l'eau aérée et quelques composés salins.

Dans tous les dépôts de débris organiques on rencontre du sulfure de fer, qui provient certainement de la réduction et du passage des sulfates alcalins à l'état de sulfures, et de l'action de ces derniers sur l'oxyde de

fer hydraté qui se rencontre dans ces substances organiques. Les pyrites que l'on observe dans les tourbières (1er groupe), les dépôts de lignites (3e groupe), de houille et d'antracites (7e et 8e groupes) justifient suffisamment cette opinion. Or, comme tôt ou tard les circonstances changent, et que l'eau aérée peut avoir accès sur les pyrites, celles-ci absorbent l'oxygène (§ 271) et se transforment en sulfates; nous ne pouvons du moins nous expliquer autrement la formation des sulfates ferreux et cuivrique que l'on rencontre cristallisés ou quelquefois en dissolution. Mais ces sulfates, une fois formés, ne peuvent avoir qu'une courte existence, parce que, charriés par les eaux, ils rencontrent bientôt les carbonates calcique et magnésique, qui précipitent leurs bases, et celles-ci se retrouvent, 1° à l'état de carbonates, quelles que soient les circonstances, s'il s'agit de la décomposition du sulfate cuivrique; 2° à l'état de carbonates ou d'oxydes suivant les circonstances, quand il est question des sulfates ferreux et manganeux. Si la double décomposition se fait sur le lieu même, en présence de la pyrite à l'état d'oxydation, il y a formation des carbonates ferreux et manganeux; si elle a lieu au contact de l'air, les carbonates ferreux et manganeux s'oxydent en passant à l'état d'hydrate ferreux et de suroxyde manganique, et l'acide carbonique devient libre.

Il suffit d'étudier les gisements principaux du carbonate ferreux et d'examiner les matières qui l'accompagnent, pour se convaincre que c'est réellement aux causes que nous venons d'indiquer qu'est due la formation de ce carbonate. Son gisement le plus important appartient au terrain houiller (7e groupe), groupe où il se trouve plus ou moins imprégné de carbonate calcique et magnésique. Dans quelques localités il est enduit d'hydrate ferrique et quelquefois d'alumine. Or,

comme le sulfure ferreux n'appartient pas exclusivement à une espèce de terrain, le carbonate ferreux, qui est son subordonné, doit aussi appartenir à plusieurs terrains : il se rencontre en effet sur le lieu même ou sur ceux qui sont voisins du gisement de la pyrite. Les mêmes observations ne s'appliquent-elles pas à la formation du cuivre carbonaté, que l'on rencontre toujours implanté sur la pyrite cuivreuse? et enfin n'est-ce pas aussi en partant de cette manière de voir que l'on peut s'expliquer les dépôts isolés de gyps qui ne sont point accompagnés par des dépôts de sel gemme, et se rendre compte de la formation du sulfate magnésique que l'on rencontre dans beaucoup d'eaux minérales, dans lesquelles il est souvent accompagné d'hydrate ferrique et toujours d'acide carbonique *(eaux de Seidlitz, de Griesbach et de Niederbronn)*.

Lorsque le produit définitif de la décomposition du sulfate ferreux par les calcaires est de l'hydrate ferrique, celui-ci, étant mécaniquement transporté par les eaux, peut ou arriver dans les grands bassins, ou séjourner à la surface de la terre, ou bien enfin pénétrer dans son intérieur. L'eau qui l'entraîne d'abord, l'abandonne à mesure que la vitesse de son courant diminue, et il s'agglomère alors sous forme de globule ou reste disséminé suivant la nature physique du terrain. Les terrains ainsi mouillés par l'eau tenant en suspension l'hydrate ferrique, qui s'y est déposé, peuvent à leur tour être imprégnés par d'autres eaux. Or, comme il en existe qui arrivent du sein de la terre, naturellement chargées de sulfures calcique, sodique et potassique, ces eaux peuvent, en montant, faire passer l'hydrate ferrique à l'état de pyrite. Il est encore d'autres eaux contenant des sulfates qui circulant à la surface de la terre, finissent par se charger de matières organiques,

esquelles opèrent à la longue la transformation des ulfates en sulfures. Ces dernières eaux, en pénétrant ur les couches d'hydrate, peuvent aussi en opérer la ulfuration.

On voit par là que l'hydrate ferrique peut repasser à l'état de sulfure, c'est-à-dire reconstituer un corps semblable à celui qui lui a donné naissance. On voit en outre que les pyrites et l'hydrate ferrique doivent être très-répandus et disséminés dans les couches mêmes qui se prêtent aux réactions que nous venons de signaler; qu'en un mot, ces composés doivent se trouver dans les couches de terrains perméables à l'eau, tels que les bancs argilleux et arénacés.

Plus on étudie les actions chimiques qui se passent au sein de la terre, et plus on est porté à croire que les carbonates, ainsi que le plus grand nombre de sulfates, sont des dérivés des composés sulfurés, chlorurés, et réciproquement. Ce passage d'un composé en un autre composé, se fait par leur contact alternatif sous l'influence d'une chaleur élevée et sous celle de l'eau, ou bien encore par un contact alternatif avec des substances réductrices et oxydantes.

La formation du sulfate sodique, sel qui se trouve quelquefois en dépôt assez abondant, pourrait être expliquée, ainsi que l'ont fait quelques personnes, par la double décomposition qu'éprouve, sous l'influence d'une basse température, une dissolution concentrée de sulfate magnésique et de sel marin. Mais une réaction de ce genre ne pourrait se réaliser que dans des circonstances très-rares, quand, par exemple, un lac d'eau salée viendrait à se dessécher, et encore faudrait-il qu'il n'y eût pas de matières organiques; car celles-ci subissant une décomposition putride, les sulfates passeraient à l'état de sulfures, et enfin à celui d'oxyde, et la ma-

gnésie qui se trouve à l'état salin, étant précipitée, ne pourrait concourir à cette double décomposition. Il nous semble plus aisé d'expliquer la formation du sulfate sodique, en ne perdant point de vue, d'une part, qu'il existe des eaux chargées de carbonate sodique (sel dont on connaît les conditions de formation, p. 599); de l'autre que le sulfate calcique est très-repandu, ainsi que le sulfate magnésique, et qu'en conséquence la double décomposition de ces derniers sels par le carbonate sodique conduit directement au sulfate sodique.

En parlant des altérations qu'éprouvent les roches ignées, nous avons fait remarquer que l'acide silicique était un des principaux produits dérivés de ces roches, et qu'il devenait libre dans un état d'hydratation plus ou moins prononcé. Supposons-le hydraté et en dissolution dans l'eau : si une eau de cette nature pénétrait certains terrains, des actions purement mécaniques détermineraient l'accumulation de l'acide silicique sur quelques points seulement (terrains crétacés). Cela aurait lieu ainsi, parce que les corps solides ne sont pas tous également perméables par les liquides. Ainsi, par exemple, le vin, renfermant de l'alcool et de l'eau, devient de plus en plus spiritueux lorsqu'il se trouve en tonneau, et cela parce que le bois étant perméable à l'eau et imperméable à l'alcool, il s'opère une véritable filtration du dedans au dehors du tonneau, qui produit la séparation de l'eau. Pour amener l'alcool à son maximum de concentration, on le renferme dans une vessie dont le tissu est imperméable à l'alcool et perméable à l'eau. Eh bien ! c'est par un effet tout à fait semblable que l'eau chargée d'acide silicique venant à traverser un banc de calcaire crétacé, finit par produire ces nodules de silex, lesquelles se présentent sous une infinité de formes et de couleurs.

De même que nous avons dit que la chaleur pouvait modifier des terrains stratifiés sans leur faire perdre totalement le cachet de leur origine, de même aussi l'eau, chargée de substances salines, peut modifier les terrains ignés, lorsque, par leur porosité ou par leurs fissures, l'eau parvient à les pénétrer. Ces modifications par l'eau sont très-nombreuses, tant parce que la nature des eaux varie, que parce que, à mesure que les roches se modifient physiquement, d'autres changements chimiques peuvent, en quelque sorte, rendre ces actions continues et indéfinies.

Ces dernières modifications sont plus importantes et plus difficiles à reconnaître que celles qu'on observe dans les terrains stratifiés, altérés par l'influence des terrains en fusion, parce que dans ceux-ci l'on n'a pas, comme dans les terrains par dépôts, des couches stratifiées qui attestent en faveur de leur origine. Ce sont cependant ces distinctions qu'il serait essentiel d'établir; mais y parviendra-t-on en tenant compte seulement de l'aspect physique de la roche? Nous ne le pensons pas; ce qui pourrait peut-être nous guider le mieux dans cette étude, serait l'examen chimique de ces roches et surtout celui de la constitution moléculaire des éléments qui les composent.

Veut-on savoir si le sulfate barytique est un produit d'origine ignée, il suffit, 1° de se reporter aux circonstances dans lesquelles les éléments de ce sel ont pris naissance; 2° de tenir compte de la manière dont il se comporte en présence des chlorures et de l'acide silicique sous l'influence d'une température élevée; 3° d'examiner enfin les corps qui l'accompagnent dans la nature, au nombre desquels on trouve le sulfure antimonique et le suroxyde manganique, composés qui ne pourraient point exister conjointement avec le

sulfate barytique, si celui-ci était de formation ignée.

Que nous envisagions les actions physiques et chimiques qui se passent sous nos yeux, ou que nous étudions les faits accomplis pour remonter aux causes qui les ont produits, nous découvrons un enchaînement de phénomènes étroitement liés les uns aux autres, et dont il ne nous est pas plus possible de préciser le commencement que la fin. En effet comment pouvons-nous dire avec certitude que tel point de la terre est le plus ancien, quand portant nos regards sur des terrains stratifiés, nous voyons ceux-ci, formés en partie de détritus de roches ignées, qui sont par cela même antérieures aux roches qui s'offrent actuellement à nous, et que l'on considère comme primitives. Le sel marin, le gyps, les calcaires qui se rencontrent dans les différents terrains stratifiés supposent, à moins que d'admettre que la matière a été improvisée, l'existence d'abord, puis ensuite la destruction physique et chimique de terrains dont il ne nous reste plus aucune trace. L'examen des différents matériaux qui constituent les terrains stratifiés, même les plus anciens, prouve qu'il n'y avait pas seulement des terrains ignés qui, en se détruisant, ont pu concourir à leur formation; mais encore que des matériaux appartenant à des dépôts ou provenant de réactions chimiques, y ont également concouru.

Les matières qui sont charriées par les eaux et qui participent à la formation de terrains stratifiés ne peuvent être constamment les mêmes. Un volcan en activité, des soulèvements, peuvent faire arriver à la surface de la terre des couches nouvelles; des corps qui n'y existaient pas ou qui n'y figuraient qu'en moindre proportion; et l'air et l'eau exerçant leur action sur ces couches enlèvent d'abord celles avec lesquelles ils sont

immédiatement en contact. Les couches inférieures qui peuvent être formées par d'autres substances apparaissent ensuite et subissent de la part des mêmes agents des altérations, dont les produits variables charriés par les eaux constituent, à leur tour, dans le fond des mers, des séries distinctes de terrains semblables à celles qui s'observent toujours dans les terrains stratifiés d'un même bassin, nouvelle preuve que les phénomènes géologiques anciens et modernes sont du même ordre.

On a établi qu'à une certaine époque il n'existait sur la terre aucun être organisé, et cependant quand on examine de quoi se compose cette matière dite *ancienne*, on voit qu'elle provient de substances d'origine organique; car l'on y rencontre de la chaux, de la magnésie, de la potasse, de la soude, de la silice, du fer et du soufre, c'est-à-dire les principaux corps, les bases entre autres, que l'on voit figurer au nombre des principes constituants des substances organiques. Ainsi donc, à moins de supposer que les êtres organisés que l'on retrouve à l'état fossile aient vécu à d'autres conditions chimiques que celles auxquelles est subordonnée la vie des êtres organisés de notre époque, il faut bien reconnaître que ces fossiles, loin d'avoir été, comme on le suppose, les premiers êtres organisés, ont dû être précédés sur la terre par d'autres êtres organisés, lesquels ont concouru à leur accroissement. Comment, en effet, concevoir qu'il y a eu des animaux sans végétaux, et *vice versâ?* et enfin que les uns et les autres ont pu se passer d'air et d'eau, agents sans lesquels les êtres organiques ne peuvent exister?

CHAPITRE XVI.

DES RÈGLES A SUIVRE DANS LES PRÉPARATIONS CHIMIQUES.

307. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la matière se présente à nous sous différents états de combinaisons; ce qui fait que tantôt nous sommes dans le cas de dissocier des corps composés pour en obtenir les éléments, et que tantôt, au contraire, la nature nous fournissant des corps élémentaires, nous avons à rechercher les moyens convenables pour former avec eux, les corps composés dont nous avons besoin. Ces opérations, par lesquelles on parvient à isoler les corps simples ou à former avec ces derniers des combinaisons, constituent ce que l'on appelle *la préparation des corps*. Mais qu'il s'agisse de décomposer des corps composés ou de combiner des corps simples, c'est toujours de la matière qu'il faut mettre en contact, et par conséquent l'on doit avoir égard, 1° à l'*état physique* des corps avant et après qu'ils se sont trouvés en présence; 2° à la *nature des vases* qui servent à les mettre en contact; 3° à la *forme de ces vases*, tant par rapport à l'état physique des corps que l'on fait réagir, que par rapport à l'état physique de ceux qui proviennent de leur réaction; 4° et enfin nous sommes encore dans le cas de tenir compte de la *matière première* qui est à notre disposition.

Avant d'exposer les règles par l'application desquelles on parvient à préparer tous les corps, passons en revue

les différents points qui peuvent faire l'objet de quelques considérations particulières.

308. *État physique des corps.* La matière se présente à nous sous trois états (§ 159) : l'état solide, liquide et gazeux. Quelques corps, le *mercure*, l'*eau*, l'*acide sulfurique*, etc., peuvent, au moyen de la chaleur, passer successivement par ces trois états. D'autres corps restent toujours solides : le *bore*, l'*acide silicique*, l'*oxyde aluminique*, etc. D'autres, l'*hydrogène*, l'*oxygène*, le *nitrogène* et l'*azote*, demeurent constamment à l'état gazeux. D'autres enfin n'ont été connus jusqu'à présent que dans deux états : 1° solide et liquide : le *plomb*, le *cuivre*, le *fer*, etc. ; 2° gazeux et liquide : l'*alcool*, l'*esprit de bois*, l'*acétone*, etc.

De ces trois états, quel est le plus favorable à une réaction entre les corps ? L'état solide étant celui où la cohésion prédomine, et où toutes les molécules s'attirent réciproquement et avec force, doit aussi être celui qui oppose le plus de résistance à l'action chimique. Celle-ci n'ayant lieu que lorsque les molécules sont à une très-petite distance, elle ne pourra s'exercer que sur quelques points de la surface des corps solides qui se trouvent en présence.

Dans l'état liquide, les circonstances sont bien plus favorables à l'action chimique ; la cohésion, étant très-faible, est pour ainsi dire contre-balancée ou détruite par l'action répulsive des molécules. Ces dernières, dans l'état liquide, peuvent donc se mouvoir avec une très-grande facilité, et se mettre en contact les unes avec les autres ; aussi pour peu que la tendance des corps entre eux soit assez puissante, la réaction s'effectue toujours.

Dans l'état gazeux, les molécules se trouvent parfaitement libres ; leur action répulsive l'emporte de beau-

coup sur la force attractive; en sorte qu'une action entre deux corps est presque toujours possible, quand ils se trouvent à l'état gazeux. Les corps à l'état liquide et à l'état gazeux sont donc dans les conditions les plus favorables pour déterminer des actions chimiques : aussi voit-on que la plupart d'entre elles se font entre des corps à l'état liquide ou à l'état gazeux, que l'on fait réagir entre eux ou sur des corps solides. D'après cela on se fera une juste idée de l'importance du calorique dans les phénomènes chimiques, puisque c'est à l'aide de cet agent que l'on peut faire passer, sinon tous les corps, du moins un grand nombre, dans un état convenable pour que l'action d'un corps sur d'autres corps puisse s'accomplir[1].

309. *Nature des vases.* La matière qui sert à confectionner les vases dont on fait usage en chimie, doit être de nature à ne pouvoir agir ni sur les corps qu'on y introduit ni sur ceux qui peuvent y prendre naissance. Si donc on veut faire réagir des corps doués d'une réaction alcaline, on ne pourra employer des vases dont la matière jouerait le rôle d'acide, et réciproquement. Si l'on fait réagir des corps simples, on ne peut se servir de vases formés par des corps composés de nature à subir des altérations par le contact des corps simples, et *vice versâ*.

Pour faire comprendre toute l'influence de la nature des vases dans les actions chimiques, il suffit de rappeler que c'est faute de vases inattaquables par le fluor que nous sommes privés des moyens de pouvoir étudier les propriétés de ce corps remarquable.

Les vases employés dans les laboratoires de chimie sont particulièrement de verre, de grès, de porcelaine

[1] Voyez *Action de la chaleur*, p. 230 à 233.

ou de métal. Les vases qui sont de matières composées, sont formés par les substances mêmes qui présentent le plus de stabilité en présence des corps simples; exemple : la *silice*, l'*alumine* et les *silicates*. Quant aux vases métalliques employés, ils sont formés par des métaux, qui résistent à l'action d'un certain nombre de corps composés ou bien qui peuvent supporter l'action du feu sans se fondre ou se briser : *platine*, *argent*, *fer*, *fonte*, *cuivre*, etc.

Les vases de verre sont plus généralement employés, en raison de leur transparence, qui permet d'observer tous les phénomènes qui se passent durant la réaction; et aussi parce, quand ils sont de bonne composition, ils peuvent supporter une température assez élevée, et qu'ils ne sont attaqués sous l'influence de l'eau, ni par les bases ni par les acides (le fluoride hydrique excepté). Les seuls inconvénients que présentent les vases de verre tiennent particulièrement à leur fragilité ainsi qu'à leur fusibilité, lorsqu'ils sont portés à une haute température.

Pour juger de la qualité des verres dont on est dans le cas de faire usage pour des analyses ou des recherches délicates, on les fait successivement bouillir avec de l'eau régale, de l'acide sulfurique concentré, et enfin avec une dissolution très-concentrée de potasse caustique. Le verre qui résiste à ces épreuves sans perdre de son poli et de son poids, peut être considéré comme de bonne qualité.

Afin d'éviter la rupture des vases de verre que peuvent occasionner des changements brusques de température, on leur fait subir une espèce de recuit. Pour cela ces vases sont introduits dans une chaudière remplie d'huile; laquelle est portée progressivement à l'ébullition; ce point atteint, on abandonne le tout au

refroidissement le plus lent possible : par ce moyen on donne à des verres très-fragiles le pouvoir de supporter des variations brusques de température. Quant à l'inconvénient que présentent certains vases de verre qui sont ou trop fusibles ou trop facilement attaquables, on ne peut y remédier qu'en modifiant la composition de la masse vitreuse.

Les vases de grès sont surtout employés en raison de leur infusibilité, et aussi parce qu'il n'y a qu'un petit nombre de corps qui puissent les attaquer. Mais ces derniers étant des oxydes faisant fonction de bases puissantes, oxydes *potassique* et *sodique*, les corps étrangers qui se trouvent quelquefois en combinaison dans les grès, rendent ces vases impropres à certaines opérations.

Les vases de porcelaine joignent aux avantages que présentent les vases de grès, celui d'être plus purs, de ne renfermer que des traces d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse; enfin de supporter mieux les variations de température.

L'avantage des vases métalliques réside dans leur solidité et dans la manière dont ils supportent les variations brusques de température ; mais en revanche ils sont bien plus facilement attaqués par les corps simples, les acides, les oxydes et surtout par l'air, que ne le sont les vases de verre, de grès, etc.

Les vases de fer, de fonte, de cuivre, d'argent et d'étain, sont attaqués par les acides les plus fréquemment employés. Tous, excepté le premier, sont fusibles aux températures plus ou moins élevées que l'on peut produire dans nos fourneaux de laboratoire. Le fer et le cuivre s'oxydent en outre par l'air, sous l'influence de la chaleur ; ce qui détériore promptement les vases de cette nature.

Les vases métalliques qui rendent le plus de services aux chimistes, sont principalement ceux de platine. Ce métal étant forgé est inattaquable par les acides nitrique et sulfurique, par le chloride et le fluoride hydrique; non oxydable par l'air, infusible et assez ductile. Toutes ces propriétés rendent donc ce métal précieux dans les analyses et les recherches de précision. Il ne faut cependant pas perdre de vue que quelques métalloïdes (l'arsenic, le phosphore), beaucoup de métaux (le plomb, l'antimoine, l'argent, etc.), quelques oxydes ou sulfures alcalins, peuvent attaquer fortement le platine, et perforer même les vases de ce métal; ce qui arrive quand la formation d'un composé binaire du premier ordre, d'un alliage, ou enfin d'un composé salin a pu avoir lieu.

310. *Forme des vases.* Elle dépend de l'état physique qu'affectent les corps au moment où ils se trouvent placés dans les circonstances les plus favorables pour réagir les uns sur les autres, ainsi que de l'état physique des corps simples ou composés qui prennent naissance durant la réaction de ces mêmes corps; c'est ce qu'un exemple fera mieux ressortir. S'il s'agit d'opérer la combinaison du soufre avec le carbone, l'union de ces deux corps n'ayant lieu qu'à une température à laquelle le soufre est à l'état de vapeur, la forme des vases n'est point indifférente; car si l'on se contentait de chauffer dans un vase ordinaire un mélange de *soufre* et de *charbon*, le premier se volatiliserait et aurait disparu avant d'avoir pu se combiner avec le charbon: ainsi donc il faut que l'appareil réalise, sous le premier rapport, l'avantage de présenter au charbon porté au rouge, la vapeur de soufre. Maintenant, en supposant ces conditions réalisées, si l'on ne prenait les mesures convenables pour recueillir le produit de cette combi-

férents corps est gazeux, on a besoin pour le
d'un appareil pneumatique, renfermant du
ou de l'eau; et suivant que le gaz est susceptib
quer le mercure ou de se dissoudre dans l'eau
usage de l'un ou de l'autre de ces liquides. M
deux inconvénients se présentaient à la fois, il
faire arriver le gaz dans un vase rempli d'air,
égard à sa densité comparée avec celle de l'air

Si le produit est liquide, il faut, suivant
plus ou moins volatil, que l'appareil soit con
ment disposé pour en condenser sans perte la
Au nombre des produits d'une réaction pe
trouver plusieurs liquides inégalement volatils
pagnés de produits gazeux; en sorte qu'il fau
subir aux appareils les modifications qui pe
de recueillir ces produits liquides et gazeux.
produits pouvant être fixes, on est quelquefoi
cas de faire choix de vases qui permettent d
facilement les corps qui se trouvent en présen
la réaction. Cette nécessité de changer la fo
appareils étant reconnue, examinons quelles
principales formes de vases employés, en tenan
de l'état des corps mis en contact, ainsi que
des composés qui dérivent de leur combinais

A. Les corps mis en présence sont *fixes;*

B. Les uns sont *fixes* et les autres *fusibles;*

C. Les uns sont *fixes* et les autres *volatils;*

D. Ils sont tous *fusibles;*

E. Les uns sont *fusibles* et les autres *volatils;*

F. Ils sont tous *volatils.*

Ces trois derniers cas rentrant dans ceux où il s'agit e l'action des corps fusibles, liquides ou gazeux, et le econd se confondant avec le premier, nous n'examierons que les cas *A* et *C*.

A. La plupart du temps, deux corps fixes ne pouvant éagir qu'à une température très-élevée, il faudra se ervir de vases infusibles dans les conditions de l'opéraion, et inaltérables par les matières qu'ils doivent conenir. Quant à leur forme, elle doit dépendre principaement de la nature du produit de la réaction : si celuii est un corps fixe, solide ou liquide, on se servira le *têts* ou de *creusets*. D'un têt lorsque la réacion que l'on veut produire n'a pas besoin, pour s'efectuer, d'une température trop élevée; que l'air n'a ucune influence sur les corps; que l'on n'est pas dans le as d'opérer une séparation des produits en vertu d'une ifférence, soit dans la densité de corps du même ordre, oit dans celle de corps d'ordres différents; ou bien enfin orsque l'on veut examiner les corps pendant qu'ils réaissent. Si, au contraire, la température doit être trèsevée; si l'air peut exercer une action, et si l'on a inérêt à faciliter une séparation physique des corps, on servira de creusets et quelquefois même de cornues. es appareils sont toujours employés quand on ne tient as à recueillir les produits gazeux qui prennent naisnce. Veut-on, par exemple faire un alliage de plomb d'étain, on introduit les deux métaux dans un têt lacé sur un fourneau rempli de charbon allumé. A

pérer la séparation de corps fixes et volatils qui, vant réunis, peuvent être dissociés par la cha-

senic du commerce a besoin de subir une opéra- ce genre, pour être purifié des corps étrangers ccompagnent. A cet effet on introduit une cer-

Fig. 1.

a

taine quantité de cet arsenic dans une cornue de grès *a*, fig. 1, afin de le préserver de l'action de l'air. Cette cornue, placée sur un fourneau, est chauffée partie inférieure, tandis que la partie supérieure

Fig. 2.

b

étant en contact avec l'air, se trouve refroidie, et la vapeur d'arsenic vient se condenser sous forme cristalline, en partie dans le col, et en partie dans la de la cornue, comme cela est représenté fig. 2, *b*.

chauffant dans un vase de terre quelconque du et du mercure, la combinaison entre ces corps mais le produit n'en est point pur; il contient fre ou du mercure en excès, et en outre, les ma- étrangères qui pouvaient se trouver dans l'un ou de ces corps simples. Pour obtenir ce produit re mercurique) à l'état de pureté, on lui fait subir blimation, en l'introduisant dans un matras de *c*, fig. 3, et afin de pouvoir faire subir à ce sul- a température nécessaire pour le sublimer sans ner le matras, celui-ci est placé dans un bain de

Fig. 4.

d

sable, de manière à ce que la partie du matras qu'occupe le sulfure mercurique plonge dans le sable. Le tout est mis sur un fourneau pour être chauffé par-dessous et de côté. L'excès de mercure ou de soufre gage d'abord; puis après la vapeur de sulfure mer-

curique vient se condenser sous forme solide da parties qui ne sont point entourées de sable, co cela est représenté par le matras *d*, fig. 4.

Pour réussir dans les deux genres d'opératio nous venons d'indiquer, il n'est pas besoin d beaucoup de pratique; il n'en est pas de même sublimation de certains autres corps, de celle ammoniac, par exemple, car celui-ci étant chau transforme en vapeur dont la condensation p une matière floconneuse peu dense, laquelle, a ment où elle se condense, a besoin d'éprouver un mencement de fusion pour former une masse h gène ayant quelque ténacité. Nous allons indiq marche à suivre pour le succès de cette opératio

Fig. 5.

Le sel ammoniac impur est intr dans un vase *e*, fig. 5, de forme cylind de grès ou de terre, qui est placé da bain de sable, assez profond pour besoin il puisse être recouvert de sabl toutes ses parties. Ce bain de sable est d dans un fourneau convenable, afin sel ammoniac puisse être réduit en vapeur: ce vient alors se condenser sous forme floconneus partie supérieure du vase, qu'à dessein on a d laissée à découvert. Mais ce sel ammoniac en fl retomberait bientôt au fond du vase, si, lorsqu'u taine quantité de vapeur s'est condensée, on n'ava la précaution de recouvrir de sable chaud la du vase restée à découvert et à laquelle adhère ammoniac floconneux. Au moyen du sable chau détermine la fusion des flocons, sans cependant ser la chaleur assez loin, pour rendre liquide le s moniac. La condensation s'opérant sur tous les de la surface supérieure du vase, on est dans la

Fig. 6.

sité, afin d'en prévenir la rupture, de venir pratiquer de temps en temps, à l'aide d'une broche de fer, une ouverture suffisante pour donner issue à l'excès de vapeur qui ne peut se condenser. Le résultat de cette opération est représenté, fig. 6, vase *f*.

Quand on introduit un mélange de chlorure sodique et de sulfate mercurique dans un matras de verre à fond plat *g*, fig. 7, et qu'on chauffe celui-ci, il s'opère une

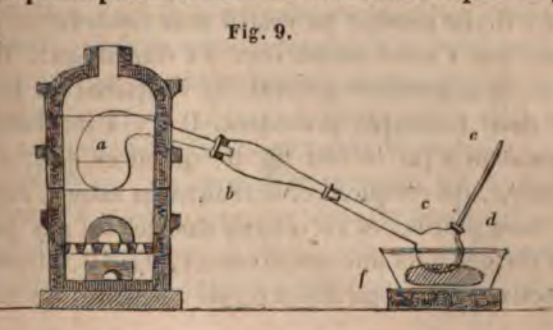
Fig. 7. Fig. 8.

double décomposition, de laquelle résulte un corps fixe (le sulfate sodique), ainsi qu'un corps sublimable (le chlorure mercurique); celui-ci, quand on prend les précautions que nous avons indiquées pour la purification du sel ammoniac, vient se sublimer dans la partie supérieure du matras *h*, fig. 8.

Par des procédés plus ou moins comparables, et qui souvent ne diffèrent que par le degré de température, la forme, la capacité, et enfin la nature des vases, on sublime le chlorure mercureux, l'iodure mercurique, le camphre, l'acide benzoïque, l'indigo, etc.

A, 2. *Le produit est volatil, et se condense sous forme liquide*. L'appareil employé pour ce genre d'opération consiste principalement en un vase dans lequel se pla-

Fig. 9.



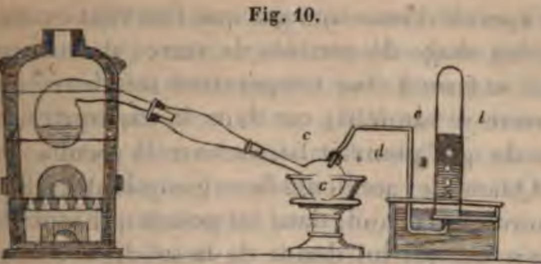
cent les corps qui doivent réagir; ce vase est ordinairement une cornue *a*, fig. 9, de grès ou quelquefois de verre, recouverte d'un lut, ou bien qui, pour être chauffée, est placée dans un bain de sable, d'huile ou d'alliage fusible. Ce n'est que dans des circonstances particulières que l'on fait usage de vases ou de cornues métalliques. A ces cornues on adapte une allonge *b*, laquelle communique avec un récipient *c*, muni d'une tubulure *d*, surmontée d'un tube *e*, donnant issue à l'air ou aux vapeurs. Le récipient *c*, plonge dans une terrine *f*, où l'on peut introduire de l'eau, de la neige, ou un mélange réfrigérant, afin de condenser la vapeur produite.

Un mélange de bi-sulfure de fer et de charbon introduit dans la cornue de l'appareil, fig. 9, venant à être chauffé, donne du sulfure ferreux qui reste comme résidu dans la cornue, avec l'excès de charbon. Une portion de soufre se combinant avec du charbon, forme du sulfide carbonique, qui se condense dans le récipient *c*, pourvu que ce dernier, soit convenablement refroidi.

Suivant que le liquide se condense plus ou moins facilement, on change la forme du récipient, et l'on adapte l'un ou l'autre des appareils au moyen desquels on peut recueillir les corps liquides, quels que soient les éléments qui leur ont donné naissance.

A, 3. *Le produit est volatil et se condense en partie, tandis que l'autre partie reste à l'état de gaz.* Dans ce cas-ci, la disposition générale de l'appareil est la même que dans l'exemple précédent. Il n'y a de différence, comme on a pu le voir fig. 9, qu'en ce que, à la tubulure *d*, du récipient *c*, se trouve un tube *e*, recourbé sur trois points, et au moyen duquel les gaz peuvent être dirigés sous une éprouvette *l*, fig. 10, placée dans une cuvette remplie d'eau ou de mercure, de manière

Fig. 10.



pouvoir recueillir les gaz. Quand le corps qui doit
rendre dans le récipient est d'une condensation dif-
cile, l'appareil subit une modification : au lieu du ré-
pient *d*, des deux derniers appareils, on fait usage d'un
ıbe étroit *d d*, fig. 11, courbé en U, qui communique

Fig. 11.



r l'une de ses extrémités avec l'allonge *b*, et par l'autre
ec le tube *e* destiné à recueillir les gaz. Ce récipient,
uvant être placé dans un vase contenant un mélange
rigérant, est bien plus favorable à la condensation
s vapeurs, parce que celles-ci parcourent plus long-
mps le *milieu frigorifique*, et qu'en outre elles sont
ıs immédiatement en contact avec ce milieu.

Lorsqu'il s'agit de recueillir un gaz, on doit être
s-attentif à quelques précautions desquelles dépend
succès de l'expérience. L'on doit s'assurer, par exem-
, que les cornues de grès n'ont point de défaut, de

nature à servir d'issue aux gaz que l'on veut examiner. Si l'on fait usage de cornues de verre, il faut que la réaction se fasse à une température inférieure à celle où le verre se ramollit; car dans le cas contraire, la tension du gaz pourrait faire crever la cornue sur un point. Quand des accidents de ce genre sont à craindre, on recouvre la cornue, dans les points qui sont chauffés, d'un lut qui lui donne de la solidité. Une autre précaution non moins indispensable, c'est d'ajuster, au moyen de bons bouchons, toutes les parties de l'appareil qui doivent communiquer entre elles, de manière à ce qu'il ne puisse y avoir aucune fuite.

On emploie des appareils du même genre que ces derniers pour examiner l'action de la chaleur sur certains sels, sur des sulfates et nitrates, sur des mélanges de sulfates et de chlorures, sur des substances organiques, sur plusieurs acétates, etc.

L'extraction du phosphore se fait par un appareil à peu près semblable; il ne diffère que dans la forme du récipient. Le phosphore brûlant au contact de l'air, on conçoit que sa vapeur ne pourrait arriver dans un récipient ordinaire sans s'enflammer immédiatement aux dépens de l'oxygène de l'air. Pour obvier à cet inconvénient, on adapte au col de la cornue de grès un tube de cuivre, courbé à angle obtus et plongeant par l'autre de ses extrémités au fond d'un vase rempli d'eau. La vapeur de phosphore peut se condenser ainsi à l'abri du contact de l'air; et étant insoluble dans l'eau, le phosphore reste au fond de ce liquide sous forme solide ou liquide, suivant le degré de chaleur.

Le potassium que l'on obtient par l'action qu'exerce le charbon sur le carbonate ou l'oxyde potassique, au moyen d'une haute température, ne peut être préparé dans des vases de grès. S'oxydant au contact de l'air et

eau, le potassium ne peut devenir libre qu'en pré-
e d'un corps non oxydé, capable de le garantir de
luence de ces deux agents : voilà pourquoi l'on con-
e à la préparation de ce métal une cornue de fer,
our plus d'économie, une bouteille à mercure, à
elle on adapte la culasse d'un canon de fusil. A
rémité du col de cette bouteille, on ajuste une boîte
ndrique de cuivre de deux litres de capacité, dans
érieur de laquelle on introduit de l'huile de naphte,
que la vapeur de potassium se condense sans s'al-
r, dans cette espèce de récipient.

1, 4. *Le produit est volatil et ne se condense point*. Pour
enre de réactions, on emploie un appareil, fig. 12,
consiste presque toujours en une cornue *a* de grès
de verre si la température n'est pas trop élevée. A
cette cornue s'ajuste avec soin un tube *b*, propre à conduire les gaz sous une éprouvette *c*, remplie d'eau ou de mercure. C'est à l'aide de cet appareil qu'on étudie l'action de la chaleur sur un grand nombre de corps; celle du charbon et du

Fig. 12.



fre sur les composés oxydés, parce que le charbon,
se combinant avec l'oxygène, donne naissance à de
yde ou à de l'acide carbonique, qui se dégagent sous
me de fluides élastiques, et que de son côté, le soufre
t produire du gaz sulfureux et un sulfure.

1, 5. *Le produit n'est point volatil*. Lorsqu'on fait réa-
des corps, et que le produit en est fixe, c'est ordi-
rement de creusets dont on fait usage. Ces derniers
t de natures diverses; de terres plus ou moins réfrac-
res, quelquefois garnis à l'intérieur par une couche
charbon, et alors ils portent le nom de *creusets*

brasqués. On emploie aussi des creusets d'argent, pour fondre des substances alcalines; des creusets de platine pour calciner des composés salins, et enfin des creusets de fer et de fonte pour opérer la fusion des matières précieuses. La forme et la dimension des creusets varient, pour ainsi dire, avec chaque genre d'opération. Avec le creuset s'emploient ordinairement deux autres pièces, son couvercle qui est de la même matière que le creuset proprement dit, et enfin son support qui est désigné sous le nom de *fromage*, dont la matière est toujours de terre réfractaire. Dans les figures ci-contre, *a b c* représentent les creusets; *d e* les couvercles; *f g h* les fromages.

Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.

Dans la cavité intérieure des creusets l'on introduit la matière sur laquelle on veut opérer, et on les dépose dans des fourneaux convenables pour y recevoir le degré de chaleur nécessaire à la réaction que l'on veut produire. Quand la température ne doit pas être très-élevée, on peut se contenter d'un fourneau ordinaire, qu'on surmonte quelquefois d'un dôme. Si au contraire la chaleur doit être intense, on fait usage d'un fourneau à réverbère, semblable à ceux qui sont employés à chauffer les cornues (*A*, 2, 3, 4 et 5), ou d'un fourneau à vent, lequel ne diffère des précédents que parce qu'il communique avec une cheminée de dix à quinze mètres d'élévation, qui, en activant le courant d'air, augmente l'intensité de chaleur; enfin l'on chauffe aussi le creuset au feu de forge. Dans ces différentes circonstances où l'on est dans le cas de chauffer des creusets, on fixe d'abord le fromage sur le gril, puis le creuset par-dessus, celui-ci muni de son couvercle. On met peu à peu du charbon allumé autour du creuset, de manière

à graduer l'action de la chaleur, soit parce que l'on fait usage d'un creuset de terre ou de porcelaine qui, chauffé brusquement, pourrait éclater, soit, parce que les matières renfermées dans le creuset ont besoin d'éprouver une calcination ou dessiccation lente, afin de ne pas être projetées ou répandues au dehors. Quand, par la nature des corps qui se sont trouvés en présence, un métal et un ou plusieurs composés binaires du premier ou du deuxième ordre, restent pour résidu, et qu'ils sont sans action les uns sur les autres, il y a toujours séparation. Le corps le plus dense (le métal) occupe la partie inférieure, et les composés binaires moins denses restent à la partie supérieure. C'est ainsi qu'en chauffant dans un creuset un mélange convenable de sulfure antimonique et de fer, on obtient un sphéroïde d'antimoine au fond du creuset, et par-dessus une couche de fer sulfuré. En chauffant de la même manière un mélange de limaille de fer et de sulfure plombique, on obtient un culot de plomb métallique, surmonté d'une couche de fer sulfuré.

Si ce sont des corps composés de différents ordres, qui se forment par la réaction des corps que l'on met en présence, leur séparation peut encore s'effectuer comme dans les cas précédents, où un corps simple est séparé d'un corps composé; ainsi, par exemple, un mélange d'arséniure niccolique, de soufre et de carbonate sodique, étant fondu, on obtient, comme corps plus dense, un culot de sulfure niccolique, et comme corps moins dense, du sulfo-arsénite sodique. Si une cause quelconque s'oppose à la séparation des corps qui restent dans le creuset, on peut quelquefois, lorsque la matière est refroidie, se servir avec succès de la différence qui existe dans la fusibilité de ces corps. En fondant 1 éq. de sulfate cuivrique anhydre avec 1 éq. de

chlorure calcique, on obtient du sulfate calcique infusible, qui reste sous forme spongieuse, et en outre du chlorure cuivrique très-fusible. En laissant refroidir la masse fondue, ce dernier chlorure ne se sépare qu'en petite quantité, puisqu'il pénètre le sulfate calcique, tandis que si on le coule pendant qu'il est en fusion, la majeure partie en est isolée.

Il est quelques circonstances où le résidu d'une calcination, faite dans un creuset, ne se prête à aucun moyen physique de séparation. Il faut alors avoir recours à l'action qu'exerce l'eau ou quelques acides convenablement choisis, sur les parties solubles de ce résidu pour en opérer la dissolution et la séparation d'avec celles qui sont insolubles. Ainsi le produit de la calcination d'un mélange de sulfate barytique et de chlorure calcique ne se prêterait physiquement ni à l'isolement du sulfate barytique, ni à celui du chlorure calcique, qui sont les deux composés que l'on a mis en contact; ce même produit ne se prêterait pas davantage à la séparation du chlorure barytique et du sulfate calcique, composés qui prennent naissance par le contact du sulfate barytique et du chlorure calcique; mais si, au contraire, ce résidu est traité par l'eau, on obtient facilement du chlorure barytique soluble et du sulfate calcique insoluble[1].

312. *B. Parmi les corps que l'on met en présence, les uns sont fixes et les autres volatils.* Toutes les fois que deux ou plusieurs corps solides ou liquides sont mis en contact, et que l'action qui peut avoir lieu entre eux ne s'effectue qu'à une température supérieure à celle où l'un de ces corps existe à l'état de vapeur, on doit adopter un système d'appareil qui permette de faire passer

[1] Voyez, pour les opérations, *Action d'un corps liquide sur un corps solide.*

corps vaporisables à l'état de vapeur, et de porter les
ps fixes au degré de température voulu, pour que
r combinaison avec les corps qui leur sont présentés
état de vapeur puisse avoir lieu; enfin, il faut prendre
dispositions en rapport avec les produits qui se for-
nt, et qui peuvent être *fixes, volatils, non conden-
les, condensables* en partie seulement ou en totalité.

313. Supposons qu'on ait à opérer la combinaison
fer avec le soufre, leur union ne s'effectuant qu'à la
npérature rouge, un mélange de soufre et de fer ne
urrait être chauffé dans un creuset ou dans une cor-
e; car tout le soufre se vaporiserait, et le métal,
ès-peu sulfuré, resterait pour résidu. L'on se trou-
rait dans des conditions plus favorables, en chauffant
n creuset au rouge blanc, et en y projetant ce même
élange; car il n'y aurait qu'une certaine quantité de
ufre qui s'échapperait, et la majeure partie se com-
inerait avec le fer. Néanmoins, comme le sulfure formé
ar ce mode d'expérimentation n'est point exempt d'une
rtaine quantité de fer, il vaut mieux adopter d'au-
es dispositions. La meilleure consisterait, il nous sem-
le, à introduire de la tournure ou limaille de fer dans
n tube de porcelaine ou de grès, de porter ce tube au
uge, et d'y faire arriver de la vapeur de soufre par
ne de ses extrémités; mais ce procédé ne pouvant
nvenir dans le cas où il s'agit de préparer de grandes
antités de sulfure, on a recours à un autre procédé
i consiste, d'une part, à maintenir un creuset étroit
élevé à la température rouge intense, en le plaçant
ns un fourneau convenable, et, de l'autre, à chauffer,
rouge blanc, dans un feu de forge, une barre de
r. Ce métal ayant atteint ce degré de chaleur, on pro-
tte dans le creuset chaud un morceau de soufre, qui
fond bientôt et se vaporise. Au même instant l'on y

plonge la barre de fer chauffée qui se combine avec le soufre, et le sulfure ferreux produit coule au fond du creuset. La portion de métal non attaquée est chauffée de nouveau, et l'opération recommence comme il vient d'être dit, c'est-à-dire que chaque fois que la barre de fer est chaude, on verse dans le creuset une quantité suffisante de soufre, et l'on remet de nouveau le fer chaud en contact avec la vapeur de soufre. C'est de tous les procédés le meilleur pour se procurer avantageusement une grande quantité de sulfure ferreux.

Quand la combinaison du métal avec le soufre a lieu à une température moins élevée que celle qui convient pour opérer la combinaison du fer et du soufre, on peut en place d'un creuset faire usage de vases de verre; c'est ainsi que dans le ballon *b*, fig. 16, de 1 litre de capacité, on introduit de 150 à 200 grammes de soufre, et par-dessus de la tournure de cuivre, jusqu'à ce qu'il soit entièrement rempli. Placé dans un fourneau, ce matras ou ballon est chauffé de manière à ce que la chaleur soit dirigée du point *a* le plus élevé au point *c* qui l'est le moins et qu'occupe le soufre. Par cette disposition, au moment où le soufre est réduit en vapeur, il rencontre le cuivre porté au degré de chaleur convenable pour que sa combinaison puisse avoir lieu. Lorsqu'elle s'effectue, il y a dégagement de chaleur et de lumière; la matière devient incandescente dans toutes ses parties, et le sulfure cuivrique qui prend naissance, étant fusible, coule au fond du matras et vient occuper la place du soufre qui s'est vaporisé.

Fig. 16.

a

b

c

Lorsque les corps que l'on veut faire réagir ne se prêtent pas à ce genre d'expérimentation, on fait usage d'un tube de *verre*, de *porcelaine* ou de *grès*, et quelquefois même de *fer* ou de *fonte*. Cela dépend de la ma-

tière employée et du degré de température auquel la réaction peut avoir lieu. Quand on est dans le cas de faire usage d'un tube de verre, on le choisit de 40 à 50 centimètres de long et de 1 à 2 centimètres de diamètre; ce tube que l'on ferme à l'une de ses extrémités est étranglé et recourbé à angle obtus à 3 et 5 centimètres de l'extrémité fermée, comme cela est représenté



Fig. 17.

fig. 17. Veut-on étudier l'action du phosphore sur un oxyde, on introduit ce premier dans la cavité recourbée *a* du tube *o*, et, à partir de l'étranglement *b*, on remplit le tube de l'oxyde sur lequel on veut essayer l'action du phosphore. La partie du tube occupée par l'oxyde, chauffée au moyen d'un fourneau, est portée au degré de température voulu pour que la réaction s'effectue; ce degré atteint, on commence à chauffer le phosphore, lequel se fond d'abord, puis se réduit en vapeur. Celle-ci, une fois formée, venant à rencontrer l'oxyde, réagit sur lui, en donnant naissance à des produits fixes (§ 249).

314. Si la température qui se développe pendant la réaction, ou celle qui est nécessaire pour l'opérer, est assez intense pour déformer le tube, on recouvre ce dernier d'un lut, et au lieu de chauffer ce tube dans une position horizontale, comme dans l'exemple précédent, il est chauffé, étant placé verticalement, comme on le voit

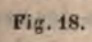

Fig. 18.

fig. 18; *a* représente le tube de verre étranglé; *b* le même tube recouvert de lut, dans la partie qui doit éprouver l'action de la chaleur la plus intense; *c* est ce même tube *b* placé dans le fourneau où il doit être chauffé.

C'est en se servant d'appareils ainsi disposés qu'on peut étudier l'action du *phosphore*, du *soufre*, du *sélénium*, de l'*arsenic* et de l'*iode* sur les métaux, sur les oxydes et sur les sels, en tenant compte toutefois des produits volatils qui peuvent se former, lesquels, pour être recueillis, nécessitent quelques modifications dans les appareils.

Est-on dans le cas de faire usage de tubes de porcelaine, de grès, de fer ou de fonte; celui de ces tubes employé, est placé dans un fourneau, de manière à pouvoir être porté à la température voulue? S'il s'agit, par exemple, d'étudier l'action de l'eau sur le fer, on met une certaine quantité de ce métal dans un tube de porcelaine ou de grès, fig. 19. Ce tube *o* est placé

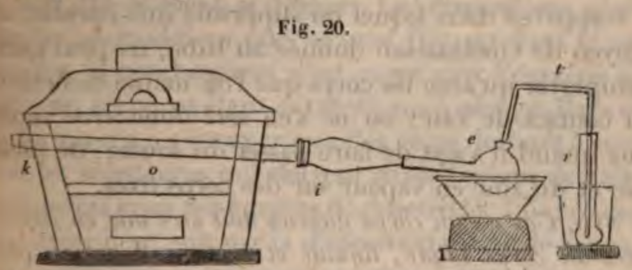
Fig. 19.



horizontalement dans un fourneau qui permet de le chauffer dans toute sa longueur. A l'une des extrémités de ce tube on adapte une petite cornue *c*, remplie d'eau à moitié; à l'autre extrémité est adapté un petit tube recourbé *d*, propre à diriger les gaz dans des vases convenables. Quand le tube de porcelaine est chauffé au rouge, on met quelques charbons sous la petite cornue, de manière à porter à l'ébullition l'eau qu'elle contient. La vapeur d'eau produite passe à travers le tube, contenant le fer, et s'y décompose; l'oxygène se fixe sur le métal, et l'hydrogène devenant libre, se dégage par le petit tube recourbé *d*, au moyen duquel il peut être

ecueilli. Quand le corps se vaporise moins facilement ue l'eau, on peut se servir de l'appareil, fig. 20, qui iffère du précédent par la suppression de la cornue, t par une légère inclinaison donnée au tube *o*, égaleent placé dans un fourneau à réverbère pour y être hauffé; et, enfin par l'addition de l'allonge *i*, et du écipient *r*, surmonté d'un tube recourbé *t*, plongeant ans un petit matras, au moyen duquel on peut recueilir les produits qui sont volatils.

Fig. 20.



Le charbon et le soufre ne réagissent l'un sur l'autre qu'autant qu'ils se trouvent mis en présence à la température rouge. A cet effet on introduit le charbon dans un tube qui peut être de fonte ou de porcelaine. L'extrémité *k* de ce tube est munie d'un bouchon de liége, enduit de lut fait avec de la farine; à l'autre extrémité du tube se trouvent adaptés des vases propres à recueillir l'excès de soufre, ainsi que le sulfide carbonique qui peuvent se dégager. Quand le tube est porté u rouge intense, on enlève le bouchon, et l'on projette n petit cylindre de soufre dans l'intérieur du tube qu'on bouche promptement. Le soufre, fondu, s'écoule par l'inclinaison donnée au tube *o*, et se trouve bientôt n contact avec les parties du tube chauffées au rouge; l se réduit alors en vapeur, laquelle s'unit avec le charbon pour former le sulfide carbonique, qui se dégage avec l'excès de vapeur de soufre indispensable pour le

succès de l'opération, vapeur qui se condense en partie dans l'allonge, et en partie dans le récipient. Quant au sulfide carbonique, en refroidissant avec soin le récipient *r*, on le condense en grande partie. Cependant, comme il peut s'échapper partiellement, et cela en raison de sa volatilité extrême, on fait communiquer ce récipient par un tube recourbé au fond d'un petit matras d'essai *m*, refroidi au point de ne perdre que fort peu de sulfide carbonique.

L'appareil dans lequel on supprime une cornue, au moyen de l'inclinaison donnée au tube, ne peut guère s'employer qu'avec les corps que l'on manie facilement au contact de l'air; on ne s'en sert donc avec succès que quand il s'agit de faire passer du soufre, de l'arsenic et du zinc en vapeur sur des corps fixes.

315. *Cas où un corps gazeux doit être mis en contact avec un corps solide, liquide et gazeux.* L'action peut avoir lieu à la température ordinaire ou à une température élevée. Dans ce dernier cas il y a à étudier si la réaction s'opère à une température inférieure ou supérieure à celle où le corps solide ou liquide peut passer à l'état de vapeur, si toutefois il jouit de cette propriété. Si l'action n'avait lieu qu'à une température supérieure au point d'ébullition, on aurait à examiner comment il faut mettre en contact un gaz avec une vapeur.

Il existe une si grande analogie entre la manière de mettre la vapeur d'un corps ou bien un gaz en contact avec un corps fixe, qu'on pourrait, pour étudier l'action des gaz, se servir d'appareils semblables à ceux décrits dans le § 314, s'il n'y avait pour ces derniers quelques dispositions à prendre, moyennant lesquelles on prépare et purifie les gaz à mesure qu'on les fait agir sur les corps fixes. Dans ce dernier genre d'appareil on emploie donc encore un tube de verre, de por-

celaine, de grès, comme dans les appareils du paragraphe précédent. Ce tube, qui peut être chauffé au besoin, est également destiné à contenir le corps fixe qui doit recevoir l'action du gaz. Il communique par l'une de ses extrémités avec un autre appareil plus ou moins compliqué, et par lequel le gaz arrive au degré de pureté qu'il doit avoir pour opérer son action; par l'autre, il communique avec l'appareil qui convient le mieux pour recueillir les produits volatils condensables ou non qui peuvent se dégager. Ces dispositions générales ne se modifient que lorsque l'on est dans le cas d'opérer la combinaison d'un corps avec l'oxygène de l'air; car, les corps étant naturellement plongés dans ce fluide, on n'a à s'occuper que des vases destinés à contenir les substances qui doivent subir l'action de l'air, quelquefois aussi des moyens de renouveler l'air; ce qui peut avoir lieu, soit par la disposition même de l'appareil, soit par un moyen mécanique, lequel fait passer l'air, sous une certaine pression, sur le point même où se trouve placée la substance soumise à l'oxydation.

Cette partie de l'étude des formes et des dispositions à donner aux appareils est une des plus importantes pour le succès des opérations chimiques; elle embrasse à elle seule directement et indirectement ce qui touche de plus près à l'existence de l'homme. Peut-il y avoir, en effet, une circonstance où l'emploi du combustible puisse lui être indifférente? et toutes les questions relatives à la chaleur nécessaire aux besoins de la vie, à la fusion et à la vaporisation des corps; à l'extraction des métaux, ne sont-elles pas pour l'homme du plus haut intérêt? Tantôt une certaine disposition donnée à un appareil, permet d'économiser du combustible; tantôt avec telle autre disposition on est dans le cas de produire un maximum d'effet pendant une unité de temps;

tantôt enfin cette disposition doit nous fournir le moyen d'atteindre le maximum de température possible, ou bien de ne pas dépasser un certain degré de chaleur, déterminé et indispensable au succès d'une opération.

Ce sujet a trop d'importance à nos yeux, pour que, borné comme nous le sommes par le cadre de cet ouvrage, nous puissions nous décider à l'examiner superficiellement : aussi, dans cette alternative, nous ne croyons pouvoir mieux faire que d'indiquer ici les ouvrages qui traitent d'une manière spéciale cette importante matière. Ce sont particulièrement : le *Traité de la chaleur*, par M. Péclet; les *Essais par la voie sèche*, de M. Berthier, ainsi que les *Traités de chimie*, de MM. Thénard et Dumas, dans lesquels les descriptions et les plans des appareils ne laissent rien à désirer.

Nous ne quitterons cependant pas ce sujet sans dire un mot d'une petite moufle, de laquelle on est redevable à M. Gay-Lussac, et qui présente tant d'avantages dans son emploi, que nous nous faisons un devoir d'en parler ici. Cette moufle consiste en un têt percé de trous; sur ce têt l'on renverse un creuset, dans la partie supérieure duquel existe une ouverture. Le têt surmonté du creuset est placé sur le gril d'un fourneau, de manière à ce que le creuset puisse être entouré de charbon et porté à la température que l'on doit atteindre. Par l'ouverture pratiquée au sommet du creuset, laquelle peut s'ouvrir ou se fermer à volonté, on détermine un courant d'air qui passe du cendrier du fourneau à travers les ouvertures du gril, et de celles-ci l'air arrive dans l'intérieur du creuset, en passant à travers les ouvertures pratiquées dans le têt, fig. 21.

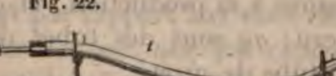
Fig. 21.



ı représente le fourneau, *e* le têt, *d* le creuset, 'ouverture pratiquée au sommet du creuset, *p* un isolé percé de trous.

316. *Gaz mis en contact avec un corps solide.* Si l'ac-n d'un gaz sur un corps solide a lieu à la tempéra-e ordinaire et que le produit soit fixe dans les con-ions de température auxquelles la réaction s'effectue, emploie l'appareil, fig. 22.

Fig. 22.





t est un tube de verre dans lequel on introduit le 'ps qui doit être mis en contact avec le gaz. Ce tube ıt être droit ou légèrement courbé, si le produit fusible, afin que ce dernier puisse se réunir au int *a*; *d* est un tube destiné à dessécher le gaz; un flacon à deux ou trois tubulures renfermant un uide propre à la purification du gaz; *h* un matras ns lequel le gaz se produit; *eee* sont trois tubes au ›yen desquels toutes les parties de l'appareil sont ses en communication.

Quand le liquide qui se forme par l'action du gaz r un corps solide, peut être un obstacle à la réac-n, le tube *t* est incliné, fig. 23, et communique

Fig. 23.



avec un récipient *r*, dans lequel, au besoin, ce corps solide peut être condensé s'il est volatil; *h* est un flacon renfermant une substance propre à la dessiccation du gaz; *i* un flacon à une seule tubulure, bouchée au moyen d'un large bouchon de liége, percé de trois trous, auxquels sont fixés des tubes de communication. Ce flacon est destiné à la purification du gaz; *e* est le matras dans lequel on introduit les corps nécessaires à sa production, et que l'on place sur un fourneau; *qq* sont des tubes de communication; *n* est un tube de sûreté.

Fig. 24.



Quand la réaction n'a lieu que par le concours de la chaleur, les mêmes dispositions sont conservées, fig. 24 et 25; seulement le tube *t* passe à travers un fourneau, lequel est muni d'un dôme, si la température doit être très-élevée, fig. 25, mais auquel on le retranche si la réaction s'effectue à une basse température, fig. 24; appareil qui ne diffère de celui fig. 23, que par le fourneau propre à chauffer le tube *t*, qui manque à ce dernier.

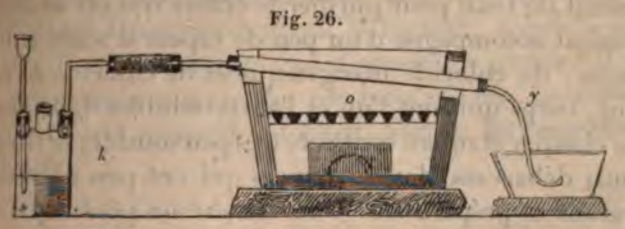
Fig. 25.



Quant à l'appareil, fig. 25, au lieu d'employer un ıatras pour la fabrication du gaz, c'est une cornue *r*, t dans la partie de l'appareil destinée à recueillir le proluit, il y a une allonge *v* et un récipient *u*; de celui-ci ıart un tube *x* plongeant au fond d'un petit matras *s*, equel peut être entouré d'un mélange réfrigérant.

Lorsque le produit de l'action d'un gaz sur un corps olide est gazeux, on observe les mêmes dispositions lans les appareils, tant par rapport aux vases destinés ı préparer et à purifier les gaz, que par rapport au ;enre de tubes dont on doit faire usage, ainsi qu'à la ıanière de les chauffer. Il n'y a de différence qu'en e que l'extrémité du tube *t*, au lieu d'être en communication avec des allonges et des récipients, fig. 22, 23, 24 et 25, est au contraire en communication avec un tube recourbé *y*, propre à recueillir les gaz, comme cela est réprésenté fig. 26. Dans le même appareil, on

Fig. 26.



uppose que le gaz se produit à froid; en sorte que, en ılace d'un matras et d'un fourneau, il y a simplement ın flacon à trois tubulures *k*, dans lequel sont introluites les matières capables de fournir le gaz.

C'est par l'un ou l'autre des appareils (fig. 22, 23, 24, 25) que l'on fait réagir le chlore sur la plupart des orps simples; sur tous les oxydes, ceux-ci étant seuls u mélangés avec du charbon; sur les sulfures, les séléıiures et les tellurures; sur les brômures, les iodures t les composés salins, et c'est encore par ces mêmes

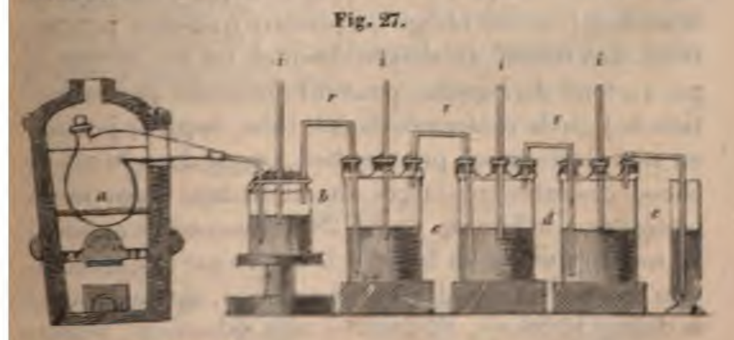
appareils que l'on fait réagir tous les gaz simples ou composés (p. 231), sur les corps simples ou composés différents des ordres.

Observons que les matières employées à la purification et à la dessiccation des gaz, varient avec la nature de ces derniers. Les gaz étant toujours formés sous l'influence de corps étrangers, volatils ou fixes, il faut nécessairement les débarrasser de leurs impuretés. Quand celles-ci sont fixes, elles ne peuvent être enlevées que mécaniquement; en conséquence, l'on met un vase intermédiaire entre la partie de l'appareil où le gaz se produit, et celle où il doit agir sur le corps solide, afin que la séparation en puisse avoir lieu. Quand ces impuretés sont volatiles, on les condense soit par un mélange réfrigérant, soit en les faisant passer à travers un liquide ou un solide propre à les absorber; c'est dans ce but, par exemple, que l'on emploie des flacons contenant de l'eau pour purifier le chlore qui est ordinairement accompagné d'un peu de vapeur d'acide sulfurique, de chloride manganique et de chloride hydrique, corps qui sont l'un et l'autre solubles dans l'eau. Le chlore y étant au contraire très peu soluble, se trouve ainsi débarrassé des substances qui ont pris naissance durant sa préparation. Une dissolution potassique ou sodique, alcaline en un mot, substituée à l'eau dans ces flacons, sert à purifier l'oxygène ou tout autre gaz inabsorbable par les alcalis, des acides carbonique et sulfureux, ainsi que du sulfide et sélénide hydrique qui pourraient les accompagner. L'acide sulfurique concentré est employé pour purifier le carbure bi-hydrique de la vapeur d'éther qui l'accompagne. Enfin l'on fait usage de dissolutions métalliques, soit de sels plombique et cuivrique, soit de chrômate potassique, pour enlever des gaz ou des vapeurs absorbables par ces dissolu-

tions[1]. Les gaz ainsi purifiés ont souvent encore besoin d'être mis en contact avec des corps avides d'humidité pour être débarrassés de la vapeur d'eau qui les accompagne. A cet effet on les fait passer à travers un tube ou un flacon rempli de chlorure calcique ou d'hydrate potassique, ou enfin d'oxyde calcique en fragments. On peut aussi faire usage d'acide sulfurique concentré, que l'on introduit simplement dans le flacon, ou bien que l'on mélange préalablement avec de l'amiante pour le mettre ensuite dans le tube horizontal *d*, fig. 22.

317. *Gaz mis en contact avec un corps liquide.* Dans la disposition générale des appareils qui conviennent à ce genre de réaction, on se sert, comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, de vases propres à la préparation, à la purification et à la dessiccation des gaz. Ces gaz sont ensuite dirigés dans un flacon à une ou plusieurs tubulures, ou bien simplement dans un tube; mais alors celui-ci doit être recourbé de manière à pouvoir contenir le liquide, appelé à recevoir l'action du gaz. Ces dispositions prises, il faut encore tenir compte des produits solides, liquides ou gazeux qui peuvent se former, afin de les recueillir au besoin.

Fig. 27.



[1] Voyez *Séparation des corps gazeux*, chapitre *Analyse*.

La fig. 27 représente un appareil destiné à mettre un gaz en contact avec l'eau.

a, cornue de fonte tubulée, dans laquelle on introduit les corps propres à fournir le gaz; cette cornue placée sur un fourneau muni de son laboratoire, communique avec un flacon *b* à large ouverture, contenant de l'eau pour laver le gaz. Ce flacon est muni d'un gros bouchon de liége percé de trois trous, auxquels se trouvent fixés des tubes communiquant avec les trois flacons *c d e* contenant l'eau ou le liquide, dans lequel le gaz doit se dissoudre; *r r r* sont les tubes recourbés qui établissent la communication entre les flacons *b c d e*; *i i i* sont des tubes de sûreté. On fait usage de cet appareil pour dissoudre le gaz ammoniac dans l'eau. A cet effet on introduit dans la cornue un mélange d'hydrate calcique et de sel ammonique, que l'on chauffe pour dégager le gaz ammoniac; ce dernier, à mesure qu'il se forme, vient se rendre d'abord dans le petit flacon *b*, et s'y dissout; l'eau en étant saturée, l'excès de gaz se dégage et vient successivement se dissoudre dans l'eau renfermée dans les flacons.

Lorsque le gaz en agissant sur un liquide donne naissance à un composé solide qui se dépose sous forme cristalline, on est obligé de prendre quelques précautions. Les tubes, au moyen desquels on fait arriver le gaz au fond du liquide, pouvant s'obstruer par la portion de liquide renfermée dans le tube, laquelle portion est saturée de gaz en premier lieu, on est dans le cas de choisir des tubes très-larges, du moins dans la partie qui plonge dans le liquide. La fig. 28 représente un appareil au moyen duquel on fait agir le chlore sur une dissolution concentrée d'hydrate potassique. *a*, matras duquel se dégage le chlore; *b*, flacon à trois tubulures, renfermant de l'eau dans laquelle le chlore est lavé en passant

à travers; *c c c* sont trois flacons à larges ouvertures, destinés à contenir une dissolution concentrée d'hy-

Fig. 28.



drate potassique; *i i i* sont des cols de cornues brisées, fixés par l'une de leurs extrémités aux bouchons adaptés à l'ouverture des flacons, où ils remplacent la tubulure d'un flacon de Voulf; *n n n*, tubes recourbés de communication, fixés par l'un de leurs bouts au col de la cornue brisée, et par l'autre au bouchon des flacons, à large ouverture ou à l'une des ouvertures d'un flacon de lavage. Par cette disposition, le chlorate potassique qui se produit par l'action du chlore sur la potasse, n'obstrue point le tube.

Quand le produit de l'action d'un gaz sur un liquide est gazeux, on se sert simplement de flacons à deux ou trois tubulures. Celle de ces dernières qui se trouve placée à l'extrémité de l'appareil est munie d'un tube propre à recueillir le gaz.

Fig. 29.



La fig. 29 représente un appareil au moyen duquel

on prépare et purifie un gaz à l'aide du matras *m* et du flacon *i*. Ce gaz est mis en contact avec le corps liquide dans le flacon *f*, et le produit gazeux qui en résulte, se dégage par le tube *t*. On se sert de cet appareil pour préparer le nitrogène, en faisant réagir le chlore sur l'ammoniac. Si le produit de l'action d'un gaz sur un corps liquide, au lieu d'être gazeux à la température ordinaire, ne l'est qu'à une température plus élevée, on modifie cet appareil, en substituant au flacon à trois tubulures *f* une cornue tubulée. C'est alors dans celle-ci qu'on introduit le liquide et qu'on fait arriver le gaz. Le col de cette cornue est mis en communication avec une allonge et un récipient, de manière qu'en plaçant un fourneau au-dessous de la cornue, on peut, en la chauffant, établir une distillation au fur et à mesure que le gaz agit sur le liquide. Un appareil ainsi disposé est employé avec succès pour extraire des eaux, à l'aide du chlore gazeux, le brôme qui s'y trouve en combinaison.

L'emploi des appareils (fig. 27, 28, 29) suppose que l'on est dans le cas de mettre en contact un gaz et un liquide qui agissent très-facilement l'un sur l'autre. Lorsqu'il en est autrement, c'est-à-dire quand le gaz n'agit que faiblement sur le liquide, on emploie l'appareil fig. 30 qui est le même que celui fig. 22, si ce n'est que le tube *t* est seulement recourbé de manière à pré-

Fig. 30.



senter un obstacle à l'écoulement du liquide. On peut, comme on le voit, placer un fourneau au-dessous de la colonne de liquide soumise à l'influence du gaz, et favoriser ainsi l'action de ce dernier par une élévation convenable de température; *p*, support de fer qui soutient le tube; *q*, petit flacon dans lequel se rend l'excès de gaz, ainsi que les matières qui peuvent se dégager pendant la réaction.

318. *Gaz mis en contact les uns avec les autres ou avec des vapeurs.* Des gaz pouvant réagir les uns sur les autres à la température ordinaire, il suffit de les mettre en présence pour que la réaction ait lieu. Cela se fait en faisant passer, sous une éprouvette *a*, fig. 31, remplie de mercure ou d'eau, et placée dans la petite cuvette *b*, les gaz que l'on veut faire réagir. Quand l'action ne peut avoir lieu à la température ordinaire, et qu'on est obligé d'avoir recours à l'influence de la chaleur ou à celle de l'électricité, les appareils reçoivent quelques modifications. S'il s'agit par exemple de déterminer l'action de deux gaz l'un sur l'autre par une étincelle électrique, on les fait passer dans un tube, *e*, de verre très-épais, fig. 32, muni à sa partie supérieure d'un bouton de fer *c*. Ce bouton est scellé par du mastic, de manière que le tube devient une véritable éprouvette, qui porte le nom d'*eudiomètre;* on dit *eudiomètre à mercure* quand il est garni intérieurement avec du fer, et eudiomètre à eau, quand sa garniture est de cuivre. En excitant une étincelle électrique sur le bouton métallique, elle passe dans le mélange de gaz, où elle rencontre une spirale de fer qui la transmet dans toutes les parties

Fig. 31.

Fig. 32.

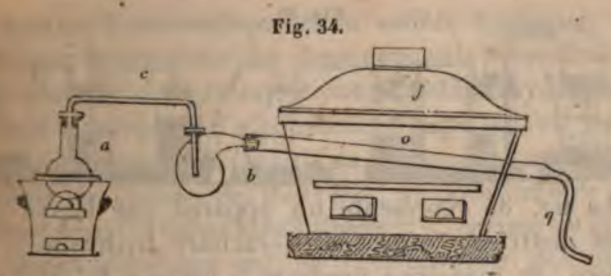
gazeuses, desquelles elle opère la combinaison. Le gaz peut disparaître en totalité, ou bien, s'il demeure, c'est en volume égal, ou moindre que celui qu'on avait employé. On est souvent dans le cas d'apprécier le volume qui reste pour résidu, et alors le gaz se mesure dans l'eudiomètre même, dont la colonne est graduée ou bien dans un petit tube gradué, dans lequel le gaz est transvasé.

Fig. 33.

On emploie aussi un autre eudiomètre (fig. 33) qui diffère peu du précédent. Il se compose d'un tube de verre très-fort, *l*, dans lequel on introduit le mélange de gaz. Ce tube a une garniture métallique, qui au moyen d'un petit fil de fer ou de cuivre, permet de faire arriver une étincelle électrique au milieu du mélange. Aux deux extrémités *a b* de ce tube, se trouvent adaptés des entonnoirs de cuivre munis de robinets *r r*. L'entonnoir inférieur sert à l'introduction des gaz, tandis que l'entonnoir supérieur fait fonction de cuvette. Sur l'ouverture du robinet supérieur se visse un tube gradué *m*, dans lequel on fait passer les gaz après que l'étincelle électrique en a déterminé la combinaison, afin de pouvoir mesurer exactement le volume de gaz qui reste pour résidu.

Lorsque des gaz seulement, ou des gaz et des vapeurs ne sont susceptibles de réagir qu'à une température élevée, on dispose un tube dans un fourneau, de la même manière que cela est représenté fig. 19. Ce tube porté au degré de chaleur nécessaire, on y fait arriver, par des appareils placés à l'une de ses extrémités, les gaz qui doivent réagir. Quelquefois on introduit dans l'intérieur du tube des fragments de porcelaine afin de multiplier les points de contact.

Fig. 34.



La fig. 34 représente un appareil au moyen duquel on met en contact du chlore et de la vapeur d'eau à une température élevée. *a*, petit appareil duquel se dégage du chlore, gaz qui par le tube *c* arrive dans une petite cornue *b* contenant de l'eau. Cette cornue peut être chauffée par un moyen quelconque. A mesure que la vapeur d'eau se produit, elle passe avec le chlore dans le tube *o*, lequel, placé dans un fourneau *f*, peut être porté au rouge; cette vapeur d'eau se décompose, en donnant naissance à du chloride hydrique, et l'oxygène est mis en liberté par le chlore, qui s'est emparé de l'hydrogène de l'eau. En faisant plonger le petit tube *q* sous une cloche pleine d'eau, le chloride hydrique s'y dissout et l'on ne recueille que de l'oxygène.

Afin de ne pas être dans le cas de préparer isolément de grandes quantités de gaz, pour ensuite les faire réagir l'un sur l'autre, en les réunissant, on dispose des appareils au moyen desquels se préparent et se purifient d'abord les gaz que l'on veut mettre en présence, gaz qui au fur et à mesure qu'ils sont produits viennent se rendre dans un long tube, sous une cloche ou dans un flacon, ce qui dépend de l'état qu'affecte le produit de la réaction. Quand il est solide, c'est ordinairement un tube que l'on emploie; si le produit est liquide, on peut employer indifféremment un tube ou un flacon.

Fig. 35.



La fig. 35 représente un appareil par lequel
peut mettre en contact le bi-carbure hydrique
chlore, de manière à produire la liqueur des Hol
dais. *a*, cornue dans laquelle se trouve un mél
capable de fournir un dégagement de chlore.
cornue est placée sur un fourneau, et communique
le flacon *i* à trois tubulures. Le chlore y est lavé,
vient se dessécher dans le flacon *o* rempli de chl
calcique, et de là se rend dans le ballon *b*. A l'extré
opposée se trouve une cornue *d*, renfermant un mél
d'alcool et d'acide sulfurique, qui fournit par la
leur du carbure bi-hydrique. Ce dernier gaz pou
être accompagné d'une certaine quantité d'acide s
reux, d'acide carbonique et de vapeur d'éther,
fait passer d'abord dans un flacon *e*, contenant un
solution d'hydrate potassique, qui enlève les a
sulfureux et carbonique. De ce flacon, le carbur
drique passe dans un autre flacon *f*, renfermant
cide sulfurique, auquel il abandonne la vapeur d'
dont il était imprégné. Enfin ce carbure arrive da
ballon *b*, où, rencontrant le chlore, il est décom

Fig. 36.



La fig. 36 est un appareil au moyen duquel on

n contact l'ammoniaque et le sulfide hydrique. Il loit donc se composer des deux appareils nécessaires à a production des gaz ammoniac et sulfide hydrique, t d'un troisième qui a pour effet d'expulser l'air renermé dans l'appareil (le sulfure ammonique qui est le roduit de l'action des deux gaz, ne pouvant être en ontact avec l'oxygène sans s'altérer). *a*, cornue de grès ontenant le mélange qui, par la calcination, doit prouire le gaz ammoniac; *i*, flacon rempli de chaux pour lessécher ce dernier gaz; *f*, flacon qui, placé dans ne terrine, peut y être refroidi, et dans lequel se renlent le sulfide hydrique et le gaz ammoniac; *h*, flacon à trois tubulures, dans lequel on introduit du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau. A l'une des tubulures de ce flacon *h* se trouve fixé un entonnoir destiné à introduire à volonté de l'acide sulfurique dans le flacon; une autre communique par un tube *c* avec le flacon latéral; et enfin la troisième, *o*, est simplement munie d'un bouchon, afin de pouvoir, au besoin, laisser dégager le gaz qui peut se produire, ou le forcer à passer à travers les autres flacons; *m*, flacon dans lequel on met du sulfure ferreux et de l'eau. Par le tube *t*, auquel s'adapte à volonté un petit entonnoir, on peut introluire de l'acide sulfurique de manière à déterminer graduellement la production du sulfide hydrique; *q*, lacon contenant de l'eau destinée à laver le sulfide hylrique; *s*, autre flacon renfermant du chlorure calcique, ervant à dessécher le sulfide hydrique. En détachant nomentanément le tube *r* de la cornue *a*, et en dégageant au même instant du flacon *h* une certaine quantité d'hydrogène, on expulse tout l'air de l'appareil, lequel finit par être entièrement rempli d'hydrogène. Pendant que le dégagement d'hydrogène a lieu, on met quelques charbons sous la cornue *a*, et le gaz ammoniac chasse

d'abord la portion d'air qui s'y trouve. Après cela on enlève le bouchon *o*, et l'on rétablit la communication entre le tube *r* et la cornue *a*; celle-ci étant chauffée pour dégager l'ammoniaque, l'on verse dans le flacon *m* de l'acide sulfurique, afin de favoriser le dégagement du sulfide hydrique. Les deux gaz produits sous l'influence de l'hydrogène ne s'altèrent point, mais viennent se combiner et se condenser dans le flacon *f*, refroidi par un mélange de sel et de glace.

319. *Corps liquides mis en contact avec des corps solides, ou avec d'autres corps liquides.* Les appareils et ustensiles employés pour ces divers genres d'opération étant les mêmes, il nous a paru convenable d'en réunir la description dans un seul paragraphe.

La réaction entre des corps de cette nature peut s'effectuer à la température ordinaire, ou bien à l'aide d'une température élevée. Dans le premier cas, le choix que l'on peut faire de tels ou tels vases, dépend absolument de l'action qu'exercent sur eux les substances qui y sont introduites; dans le second, indépendamment de la composition des vases, il faut en outre que ceux-ci, par leur forme, puissent recevoir l'action du feu sans se briser. D'après cela on comprend que toute espèce de vases de verre ne puissent être chauffés, alors même que, par leur composition, ils sont capables de résister à l'action des corps que l'on veut faire réagir.

Quant à la disposition générale des appareils, elle dépend des trois considérations suivantes:

a. *Les corps que l'on met en présence ne donnent pas naissance à des produits volatils, ou, s'il s'en forme pendant la réaction, ils sont de nature à être négligés.*

b. *Ils donnent naissance à des produits volatils et condensables.*

. *Ils donnent naissance à des gaz ou à des produits tils non condensables dans les circonstances de l'opé-ion.*

Fig. 37.



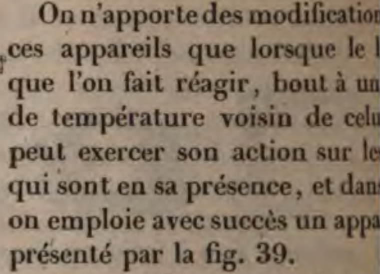
1. Si l'action a lieu à froid ou sans une grande élé-ion de température au moment où les corps réagis-it, on peut faire usage de vases de forme et d'épaisseur elconque; voyez *a b c*, fig. 37. Quand, au contraire, tion a lieu à l'aide d'une température élevée, l'on usage de capsules de verre ou de porcelaine; de tras de verre de forme sphérique ou à fond plat, ou fin de fioles de verre mince. On emploie également et effet des capsules de platine et d'argent, des bassi-s de cuivre ou de plomb. Dans les opérations en grand, se sert de chaudières de l'un ou de l'autre des deux rniers métaux pour opérer la dissolution des sels dans au. C'est ainsi que l'on emploie des vases de plomb ur la préparation de l'alun, du sulfate cuivrique et chrômate potassique; de vases de cuivre quand on épare les sels plombique. Quand le cuivre et le plomb nt attaqués par les sels qui sont en expérience, on nploie des vases de verre, de grès vernissé ou de por-laine; *d*, fig. 38, représente un matras de verre; *e*, pe-

Fig. 38.



tite bassine ou poêlon de cuivre; *f*, capsule de
laine placée sur son fourneau.

Fig. 39.



On n'apporte des modificatio ces appareils que lorsque le l que l'on fait réagir, bout à un de température voisin de celu peut exercer son action sur le qui sont en sa présence, et dan on emploie avec succès un appa présenté par la fig. 39.

a, matras de verre placé sur u neau, et dans lequel on introdu quide ainsi que les corps sur l il doit porter son action; *b*, t verre ajusté au col du matras, peut se faire en usant à l'émeri mité du tube et l'entrée du col tras; ou bien, quand la natur quide le permet, le tube est ment fixé au moyen d'un bo *c*, réservoir d'eau à travers lequ le tube *b*; ce réservoir est dis telle sorte, qu'un courant d'ea sans cesse établi, au moyen d'u réservoir d'eau froide, laquell tre, par l'entonnoir *d*, au fond servoir *c*; quant à l'eau chaud s'écoule par l'ouverture *o*. Pa disposition l'on voit que le liqu se dégage à l'état de vapeur e jours ramené sur le lieu de l'action, par la conde qu'éprouve la vapeur en passant à travers la c d'eau.

Cet appareil est employé avec succès pour le

ent des métaux, ainsi que pour celui de plusieurs ıbstances organiques (camphre, amidon, sucre,) aitées au moyen de l'acide nitrique, de l'alcool et de éther. On fait encore usage de cet appareil lorsque le roduit de la réaction très-volatil peut se perdre, ou ue, en s'échappant, il incommode par son odeur.

Les produits de la réaction des corps que l'on met insi en contact n'étant point volatils, peuvent être *quides* ou *solides*. Ces derniers sont solubles ou insoıbles, au sein même du liquide où ils se sont formés, u bien se trouvent en même temps en partie solubles t en partie insolubles.

Les réactions qui rentrent dans le premier cas, celui ù il se forme un produit liquide (eau oxygénée), 'observent rarement, mais il n'en est pas ainsi de celles ppartenant au second cas, car, d'une part, l'action de 'eau ou de tout autre liquide sur un corps simple ou omposé quelconque, et, de l'autre, les nombreuses éactions auxquelles donnent naissance les dissoluions salines qui par leur contact peuvent produire les sels solubles et insolubles, sont tout autant de éactions appartenant aux divisions du second cas.

Comme l'on est constamment dans l'obligation d'isoler les produits qui se forment, nous devons dire uelques mots des principales manipulations qu'on st dans le cas de pratiquer pour arriver à cet isolenent. Laissant de coté ce qui peut avoir rapport au as particulier où un produit liquide prend naissance, t dont les exemples sont trop spécieux pour être généralisés, nous nous occuperons des moyens de séparer des corps solides qui peuvent s'être formés.

Si le produit solide est soluble dans le liquide employé, la séparation se fait presque toujours par l'évaporation de ce liquide.

Les corps étant généralement plus solubles à chaud qu'à froid, si l'on évapore une dissolution d'un corps solide dans un liquide, et que celui-ci soit volatil, on finit presque toujours par obtenir une dissolution plus concentrée, laquelle par le refroidissement abandonne une portion du corps solide, tandis que l'autre reste dissoute; en sorte que par une suite d'évaporations, ou bien par une seule évaporation poussée à dessiccation complète, on obtient finalement le corps solide tenu en dissolution. Le produit qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'hydrate potassique, est le sulfate potassique solide; ce dernier reste en dissolution à la faveur de l'eau qui se trouve en présence; en évaporant la liqueur, l'eau se dégage et le sulfate potassique reste pour résidu.

Le produit de l'action de l'acide nitrique sur l'argent, est le nitrate argentique, mais ce sel reste en dissolution au moyen de l'eau. En évaporant une portion de celle-ci, le nitrate argentique se dépose en partie sous forme cristalline et l'autre reste dissoute. Cette dernière portion évaporée à siccité, de manière à expulser toute l'eau, il reste pour résidu du nitrate argentique.

Quelquefois dans une réaction il se produit plusieurs corps solides, solubles dans le véhicule employé; on examine alors s'ils sont tous aptes à cristalliser également.

Du chlorate et du chlorure potassique; du sulfate et du carbonate potassique pouvant être les produits de deux réactions faites sous l'influence de l'eau, en évaporant la dissolution contenant le chlorure et le chlorate potassique, ce dernier sel cristallise en premier lieu, et peut ainsi être séparé de la majeure partie du chlorure qui n'a cristallisé qu'après lui. L'évaporation d'une dis-

solution contenant du carbonate et du sulfate potassique, a pour effet la séparation et la cristallisation du sulfate potassique, et le carbonate très-soluble reste dans les eaux-mères.

Tous les corps ne se prêtent pas à une évaporation directe par le feu, parce qu'il peut y avoir réaction entre les éléments tenus en dissolution. Dans ce cas on essaye si une évaporation spontanée à l'air humide ou à l'air sec, en présence d'un corps avide d'humidité (chaux ou acide sulfurique), ou bien enfin si une évaporation dans le vide ne permettent point d'arriver à l'isolement du produit solide. Quand l'évaporatien se fait avec le concours de la chaleur appliquée directement, on fait usage de capsules ou de vases ouverts, à moins qu'il ne se dégage un liquide qu'on aurait intérêt à recueillir, ou qui, de nature inflammable, pourrait occasionner des accidents. On fait alors usage de cornues communiquant avec un récipient.

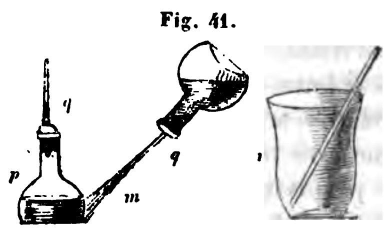
Si le produit de l'action d'un liquide sur des corps solides ou liquides est *insoluble*, on parvient ordinairement à le séparer de la portion qui reste à l'état liquide, au moyen d'une filtration faite à travers du papier ou tout autre tissu pouvant servir de filtre sans être attaqué.

Fig. 40.

Dans les laboratoires, ces filtrations se font communément au moyen de filtres de papier. A cet effet on se munit d'un appareil plus ou moins semblable à celui qui est représenté fig. 40. Il se compose d'un *entonnoir i* dans lequel se trouve un cornet de *papier Joseph*, et qui repose sur une éprouvette à pied *k*; mais cet entonnoir peut également bien reposer sur le col d'une fiole, d'un flacon, ou être suspendu par un support au dessus d'un vase quelconque propre à renfermer

le liquide. Celui-ci tenant en suspension les produits insolubles, peut être versé directement sur le filtre des vases *a b c*, fig. 37, dans lesquels la réaction a eu lieu, ou bien du vase *r*, fig. 41. Ces vases étant évasés et munis de becs, il est très-facile de faire arriver la substance qu'ils contiennent dans l'intérieur de l'entonnoir. Cependant, comme dans les expériences de précision on doit éviter les plus petites pertes, on se sert, pour ce transvasage, d'une *pipette s*, au moyen de laquelle on peut aspirer la portion de la liqueur qui doit être filtrée sans perte. Lorsque tout le précipité est réuni sur le filtre, il faut le débarrasser des parties liquides qui l'imprègnent, et à cet effet on lui fait subir des lavages au moyen d'un liquide capable d'enlever les parties solubles sans toucher aux corps insolubles. Ces lavages se font en arrosant de temps en temps la matière insoluble avec un filet d'eau, ce qui s'exécute facilement à l'aide du petit appareil fig. 41; *p*, petite fiole remplie d'eau à moitié; à son col se trouve fixé au moyen d'un bouchon un tube effilé *q*. Quand le lavage se fait à l'eau froide, on comprime de l'air en soufflant dans la fiole que l'on renverse pendant qu'elle est encore soumise à la pression des poumons. L'air exerce ainsi une pression sur le liquide, et force celui-ci à sortir par la petite effilure *q*. Il se forme alors un jet *m*, que l'on dirige sur le filtre. Quand, au contraire, les lavages se font à chaud, on chauffe la fiole sur un petit fourneau, et lorsque l'eau est en ébullition, l'on renverse brusquement la fiole, ce qui produit un jet semblable à celui que l'on peut obtenir à l'aide de l'air comprimé. On reconnaît que le lavage de la ma-

Fig. 41.



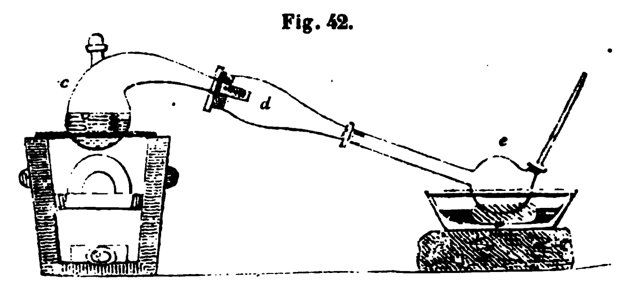
e qui se trouve sur un filtre est achevé, lorsque pre-
it une portion du liquide qui s'égoutte, il ne contient
s trace de matière soluble. C'est pourquoi, en lavant
c de l'eau une matière en filtration, on fait évaporer
temps en temps sur une feuille de platine une por-
ı de l'eau de lavage, afin de s'assurer qu'elle ne laisse
nt de résidu.

Quand, par la nature et le volume des matières, ces
nières ne peuvent subir des filtrations et des lavages
genre de ceux que nous venons d'indiquer, on peut
une *décantation* séparer la partie liquide de celle
est solide. A cet effet on abandonne les produits
is les vases mêmes où ils se sont formés, afin que les
ties solides s'y déposent. Lorsqu'elles sont réunies,
incline le vase, et l'on fait couler la partie liquide :
e-ci étant enlevée, on ajoute une grande quantité
ıu ; puis on laisse déposer, et on recommence de
ıveau l'opération. Observons, relativement aux pré-
ités, qu'il en est quelques-uns qui ont besoin d'être
uffés pour pouvoir être séparés nettement des liqui-
en présence desquels ils se forment. Ainsi, par
mple, en traitant l'étain par l'acide nitrique, le mé-
l'oxyde, et il y a formation d'oxyde stannique, lequel
levient tout à fait insoluble dans l'eau qu'autant qu'on
pore jusqu'à siccité le produit de la réaction. On
çoit aisément toute l'importance que doivent avoir,
ır l'analyse, par exemple, des remarques de ce genre.

7. Les produits condensables de l'action des corps
ıides sur des corps solides et liquides, peuvent se
denser avec une inégale facilité. Dans le cas où la
densation des produits est facile, l'on fait usage de
nues c c, de verre, tubulées ou non, fig. 42 et 43, ou
ne cornue métallique qui porte le nom d'*alambic*.
it dans ces vases que l'on introduit les substances

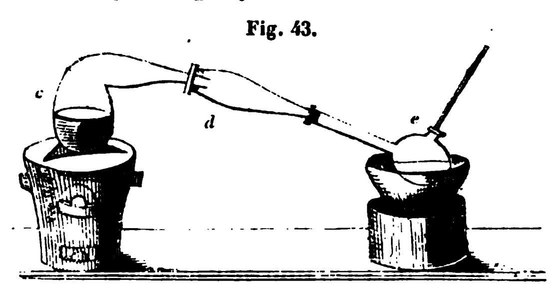
solides ou liquides que l'on fait réagir. Le col de ce genre de cornues communique avec des allonges *d d*, et des

Fig. 42.



récipients *e e*, qui, refroidis par l'eau ou par des mélanges frigorifiques, sont destinés à condenser et à recueillir les vapeurs qui y arrivent.

Fig. 43.



Ces deux dernières figures représentent deux appareils, qui ne diffèrent l'un de l'autre qu'en ce que la cornue *c* de la fig. 43 n'est point *tubulée*.

Aux cornues de verre on substitue souvent l'alambic, fig. 44 Dans cet appareil la cornue proprement dite est divisée en deux : la partie *v* de l'appareil porte le nom de *curcubite ;* c'est là que se placent les matières à distiller; *a* est le chapiteau qui s'emboîte exactement sur la curcubite *v*. L'ouverture *o* est destinée à introduire au besoin le liquide qui doit être distillé; elle communique avec le réfrigérant *q* en emboîtant dans le serpentin *d*, où la vapeur circule et se condense par le

Fig. 44.

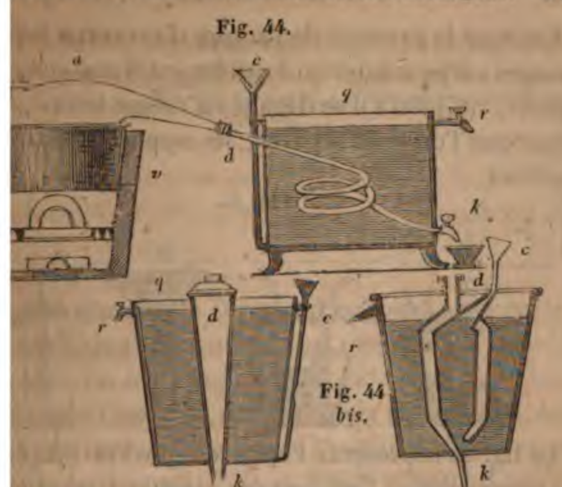
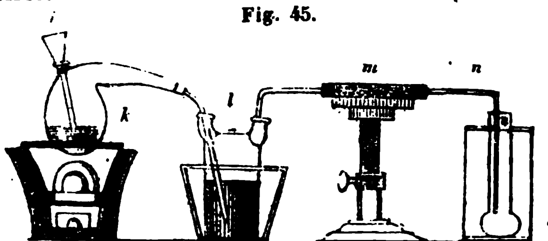


Fig. 44 *bis.*

d'eau froide que l'on établit au moyen du tube *c*;
u s'écoule ensuite par le robinet *r*. Le liquide
nt de la condensation de la vapeur s'écoule par
, lequel peut être muni d'un robinet.
rme des alambics varie à l'infini, et suivant la
les substances que l'on est dans le cas de distil-
forme des réfrigérants est tout aussi variable
e des alambics. L'emploi des serpentins pré-
ıelques difficultés dans leur nettoyage, et c'est
te raison qu'on leur substitue souvent des tubes
ui passent à travers des cylindres de bois ou de
d'un diamètre plus considérable, disposition qui
d'établir deux courants opposés, l'un de vapeur
e d'eau froide. L'on fait aussi usage des réfrigé-
g. 44 *bis*. *d d* sont les ouvertures par lesquelles
ır arrive dans l'alambic; *k k* le point par lequel
le liquide provenant de la condensation de la
c c sont les entonnoirs au moyen desquels on fait
'eau au fond du réfrigérant, et d'où elle s'écoule
par les robinets *r r*.

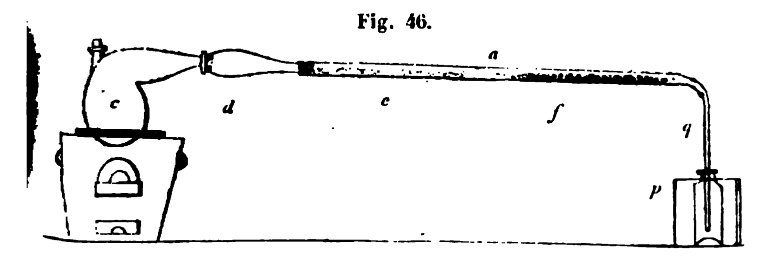
Lorsque le produit de l'action d'un corps liquide sur d'autres corps solides ou liquides est d'une *condensation difficile*, ou bien s'il se dégage en même temps plusieurs corps que l'on doit séparer, les appareils sont un peu modifiés.

Fig. 45.



La fig. 45 représente l'appareil que l'on emploie pour la préparation *de l'éther hydro-chlorique*; *k* est la cornue dans laquelle on introduit le mélange d'alcool et de chloride hydrique; *i* est un tube surmonté d'un entonnoir servant à introduire le liquide dans la cornue, et qui en même temps fait fonction de tube de sûreté. Ce mélange étant chauffé, il se forme de l'éther hydrochlorique qui passe à l'état de vapeur; mais celle-ci pouvant entraîner avec elle de la vapeur alcoolique et du chloride hydrique, on la dirige, au moyen d'un tube, au fond du flacon *l*, contenant de l'eau. Ce flacon se trouve placé dans un vase de manière à pouvoir être chauffé par de l'eau qui l'entoure, et que l'on porte de 25 à 30°. La vapeur alcoolique, ainsi que celle du chloride hydrique, restent en dissolution dans l'eau. La vapeur d'éther hydro-chlorique peut seule se dégager, mais en restant saturée de vapeur d'eau. Or, pour lui enlever cette dernière, on la fait passer à travers le tube *m*, rempli de chlorure calcique; puis de ce tube elle est dirigée, à l'aide du tube *n*, au fond d'un petit matras d'essai *p*, dans lequel elle se condense, parce que ce matras, étant placé dans un grand vase, est refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant.

Fig. 46.

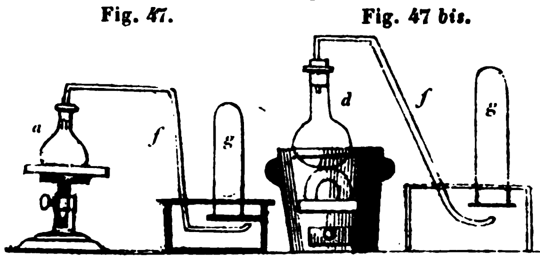


La fig. 46 représente l'appareil qui sert à préparer le cyanide hydrique concentré; *c* est une cornue tubulée, dans laquelle on fait réagir le chloride hydrique sur le cyanure mercurique. Le produit de la réaction, se composant, 1° de vapeur de cyanide hydrique; 2° de vapeur de chloride hydrique; 3° et enfin de vapeur d'eau; ce produit, dis-je, se rend d'abord dans une allonge *d*, où les parties les moins riches en cyanide hydrique se condensent. Enfin ces vapeurs sont dirigées dans un long tube *a*, entouré de glace, où elles peuvent être condensées. La partie *e* de ce tube contient du marbre en fragments (carbonate calcique), lequel absorbe toute la vapeur de chloride hydrique; dans la partie *f* du même tube se trouve du chlorure calcique, destiné à enlever au cyanide hydrique la vapeur d'eau dont il est saturé. Quand le produit de l'action du chloride hydrique sur le cyanide a séjourné suffisamment sur le marbre et sur le chlorure calcique, on chauffe légèrement ce tube; la vapeur du cyanide hydrique se rend par le tube *q* dans le flacon *p*, où on a soin de la condenser au moyen d'une couche convenable de glace.

Lorsque le produit de l'action d'un liquide sur d'autres corps solides ou liquides est *gazeux*, on fait usage de vases qui permettent de diriger les gaz sous des éprouvettes pleines d'eau ou de mercure. Dans les §§ 316 et 317, où il s'agissait d'étudier l'action d'un corps ga-

zeux sur les corps solides ou liquides, nous avons pré-senté différentes formes d'appareils propres à la produc-tion des gaz, et qui se composent de cornues, de flacons ou de matras, suivant que la réaction s'opère à tel ou tel degré de chaleur. Si l'action a lieu à la température ordinaire, on peut faire usage de la fiole *a*, fig. 47,

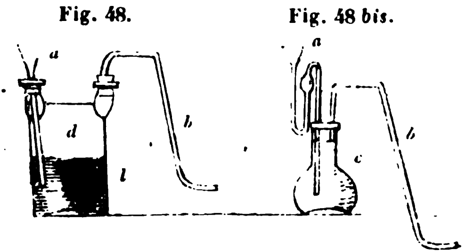
Fig. 47. Fig. 47 *bis*.



à laquelle fiole s'adapte le tube *f*, qui se rend sous une éprouvette *g* pleine d'eau. Si au contraire l'action ne s'effectue qu'à l'aide de la chaleur, on emploie un matras *d*, fig. 47 *bis*, qui est placé sur un fourneau; à ce matras est aussi adapté un tube *f*, servant à diriger les gaz sous une éprouvette *g*, pleine d'eau et de mercure.

Comme des corps liquides peuvent, par leur action sur d'autres corps, produire instantanément de grandes quantités de gaz, on a intérêt à ne les faire réagir que peu à peu, et par petite quantité, afin de se rendre maître de l'opération. A cet effet, l'on emploie, suivant que l'opération a lieu à froid ou à chaud, l'un ou l'autre des appareils ci-après, fig. 48 et 48 *bis*. Dans la

Fig. 48. Fig. 48 *bis*.



[redacted]

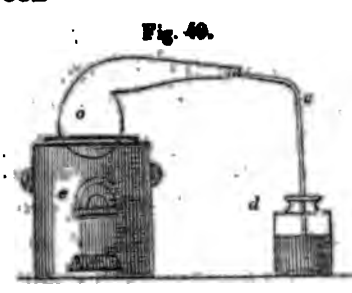
remière de ces figures, *d* est un flacon à deux tubu-res, dans lequel on introduit les corps qui réagissent froid; *a* est un tube plongeant dans le liquide, sur-monté d'un entonnoir, au moyen duquel on verse à vo-lonté dans le flacon *d*, la quantité de liquide nécessaire pour atteindre l'intensité d'action que l'on veut pro-duire; *b* est un tube recourbé destiné à recueillir les gaz. Dans la fig. 48 *bis*, *c* est un matras que l'on peut chauf-fer au besoin en le mettant sur un fourneau; à son col est adapté un bouchon de liége percé de deux trous, dans lesquels sont fixés deux tubes : l'un de ces tubes *a*, dit en S, sert à l'introduction du liquide que l'on fait réa-gir, et l'autre, recourbé *b*, est celui par lequel on dirige et recueille les gaz.

320. Dans la description de plusieurs appareils, nous avons été dans le cas d'indiquer l'emploi de tubes de sûreté, desquels nous allons dire encore quelques mots avant de passer à un autre sujet.

Toutes nos opérations chimiques, se faisant sous l'in-fluence physique de l'air qui nous sert de milieu, nous devons sans cesse être attentifs à prévoir les accidents que la pression atmosphérique peut occasionner; pres-sion qui fait souvent remonter les liquides dans les vases, d'où se dégagent des gaz ou des vapeurs, qui en déter-minent la rupture. Ces phénomènes, dits *d'absorption*, peuvent être prévenus à l'aide de tubes de sûreté, *droits*, en S, ou *à trois branches*. Quelques exemples feront com-prendre combien ces tubes facilitent la marche et le succès d'une opération.

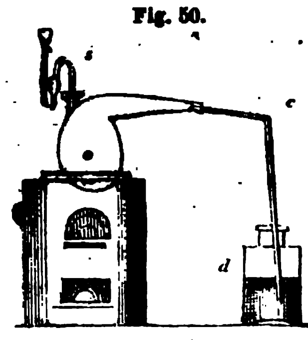
Si dans la cornue *o*, fig. 49, communiquant à l'aide d'un tube *c*, avec un flacon *d*, plein d'eau ou de tout autre liquide, on introduisait une matière susceptible de produire par la chaleur un gaz ou une vapeur, l'air renfermé dans la cornue serait d'abord expulsé et rem

Fig. 49.



placé par le gaz ou pour, qui en rempli tout l'espace. La con nant alors à se ré ou bien le gaz ou la se dissolvant faci dans le liquide, la f pansive de l'air de reil ne pourrait plus faire équilibre avec la pres térieure de l'air; celui-ci presserait alors sur la de liquide renfermé dans le vase *d*, et obligera quide de s'élever par le tube *c* et de pénétrer cornue *o*. Cette dernière, étant chaude, pour brisée par l'introduct liquide froid, ou bien l liquide se trouvant en avec le corps renfermé cornue, pourrait prod réaction si vive qu'il danger d'explosion. vient ces absorptions, ployant le tube en S, à la tubulure de la co laquelle plonge également dans un flacon *d*, au du tube *c*, fig. 50.

Fig. 50.



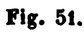
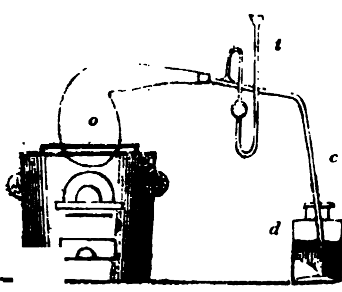


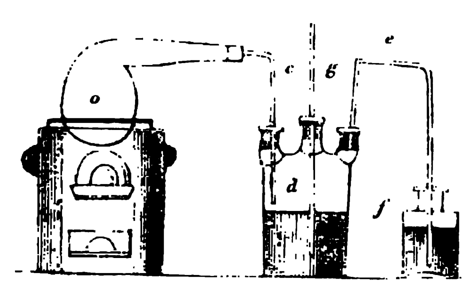
Fig. 51.



Dans la fig. 51 vient aussi cette tion : au tube *c*, pl dans le liquide *d*, o un autre tube en porte alors le nom *à trois branches*. I manière il ne peut j avoir d'absorption,

que la pression nécessaire pour faire pénétrer l'air dans la cornue à l'aide du tube à boule, ne soit moins grande que celle qu'il faudrait pour élever le liquide du flacon *d*, dans le col de la cornue; pression qui peut toujours être évaluée en mesurant la hauteur des colonnes, et en tenant compte des différences dans les densités, lorsque les liquides ne sont pas de même nature[1].

Fig. 52.



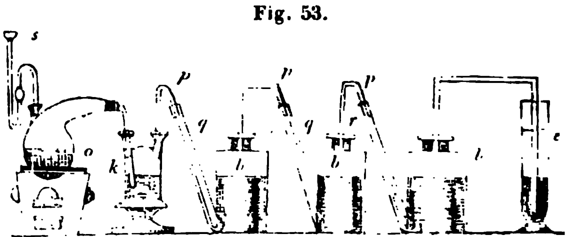
Dans la fig. 52, pour éviter encore l'absorption, on se sert d'un tube droit *g*. La cornue *o* communique par le tube *c* dans le flacon *d*, sans plonger dans le liquide qui y est renfermé. A ce flacon est adapté un tube droit *g*, ainsi qu'un autre tube recourbé *e*, qui plonge au fond du flacon *f*, rempli de liquide. Dans le cas d'une pression plus forte que celle qu'occasionne l'air dans l'intérieur de l'appareil, le tube *g* fait équilibre à la colonne de liquide contenu dans le flacon *f*, et y fait passer forcément le gaz; dans le cas d'une dépression, l'air pénètre, par le même tube *g*, dans l'intérieur de l'appareil, et prévient l'introduction dans le flacon *d*, du liquide renfermé dans le flacon *f*.

En général un tube *droit* adapté à un flacon ou à un vase quelconque renfermant un liquide, prévient tou-

[1] Voyez les principaux *Traités de chimie et de physique pour la théorie des tubes de sûreté.*

jours l'absorption du liquide renfermé dans le flacon avec lequel il communique à l'aide d'un tube plongeur, pourvu que, à densité égale des liquides, la portion du tube *droit g*, plongeant dans le liquide du flacon *d*, soit moins longue que la portion du tube *e*, comprise entre sa courbure et le niveau du liquide renfermé dans le flacon *f*. C'est donc pour prévenir des absorptions de ce genre que des tubes droits figurent dans les appareils, fig. 27 et 28, lesquels portent le nom d'*appareils de Voulf*, et qui, outre les tubes droits de sûreté, comportent l'emploi de tubes recourbés, fixés à l'aide de bons bouchons. Au lieu de faire usage de ces appareils, qui exigent un peu d'habileté, sans laquelle on risque de briser les tubes en montant et démontant ces mêmes appareils, on peut faire usage de l'appareil fig. 53.

Fig. 53.



La cornue *o*, placée sur un fourneau, est munie d'un tube de sûreté *s*, qui prévient l'introduction, dans la cornue, du liquide renfermé dans le flacon *k*. Les flacons *b b b* à deux tubulures remplacent les flacons à trois tubulures. Les tubulures *r r* permettent de fixer par des bouchons les tubes recourbés *ppp*; *qqq* sont des tubulures longues et obliques, à l'aide desquelles tous les flacons sont mis en communication par les tubes *ppp*, qui sont plongeurs et qui dirigent les gaz à la partie inférieure des flacons. Ces tubes *q q q* servent à la fois de tubes de sûreté, parce que, n'étant pas fixés par des

bouchons, la pression de l'air s'exerce sur la colonne de liquide qui occupe l'intervalle existant entre les tubes plongeurs *p* et la surface intérieure des tubes *q*; *r* est une éprouvette contenant un liquide propre à absorber le gaz qui pourrait se dégager de l'extrémité de l'appareil.

Matières premières.

321. Dans la préparation des corps l'on ne suit pas toujours la marche qui conduirait le plus directement au but que l'on doit atteindre : ainsi, par exemple, tous les composés binaires du second ordre s'obtiennent facilement par la combinaison directe des éléments binaires du premier ordre (acides et bases); et cependant il s'en faut de beaucoup que l'on procède à ce genre de combinaison d'une manière aussi simple. La matière, telle que la nature nous la fournit, ne se trouve point au même état de combinaison; les procédés que l'on suit, soit dans les arts, soit dans les laboratoires, pour isoler un corps simple ou composé des corps étrangers qui peuvent l'accompagner, ne permettent pas non plus d'en retirer des produits du même ordre et à un prix aussi bas. En conséquence, les règles très-simples et peu nombreuses qui pourraient s'appliquer à la préparation de tous les corps simples et composés, si la matière se présentait à nous sous tous les états possibles, et avec les mêmes avantages pécuniaires, deviennent plus compliquées et plus nombreuses : 1° Parce que pour un même corps simple, la nature nous fournit, en abondance, plutôt telle espèce minérale que telle autre : aussi, comme nous rencontrons abondamment, dans la nature, du carbonate et surtout du sulfate barytique, il faut que toutes les préparations du *baryum* se fassent directement ou in

vent des composés qui en renferment et qui peuvent le céder : ces composés sont appelés *agents oxydants*. C'est ainsi que l'eau est souvent utilisée pour oxyder des corps, soit parce que ceux-ci peuvent par eux-mêmes lui enlever son oxygène, soit parce que ce dernier leur est présenté dans un état plus convenable, l'hydrogène de l'eau étant enlevé par l'influence d'un troisième corps. Les acides nitrique et sulfurique sont toujours employés comme oxydants, et cela parce que, formés par voie indirecte, ils cèdent une portion de leur oxygène à tous les corps qui peuvent s'unir directement avec ce dernier. Les nitrates potassique et sodique sont aussi de puissants agents d'oxydation, desquels on fait toujours usage, lorsqu'il s'agit d'oxyder un corps capable, en se combinant avec l'oxygène, de former un acide; exemple : les acides chrômique, vanadique, molybdique et tungstique, qui, une fois formés, se combinent avec la potasse pour former un sel. Le bi-sulfate potassique se décomposant à une température rouge intense, en sulfate potassique et en acide sulfurique, celui-ci peut alors se trouver en contact avec un corps fixe, dans des conditions de température où il ne nous serait point donné de mettre ces corps en présence, si l'on employait l'acide sulfurique libre. Les acides manganique et chrômique, étant des produits d'oxydation indirecte, cèdent facilement leur oxygène; en sorte que l'on se sert quelquefois, comme agents oxydants, des chrômates et des manganates. L'oxyde mercureux et le chlorate potassique servent aussi de temps à autre à l'oxydation des corps; le suroxyde hydrique est employé à la préparation de composés oxydés, qu'on ne peut obtenir par aucun autre procédé.

Soufre.

323. PN *Soufre brut, sulfure ferreux ou ferrique, sulfates ferreux ou ferrique, aluminique et calcique.* G *Tous s terrains.*

PD *Soufre purifié, acide sulfurique.*

PL *Sulfides carbonique et hydrique, poly-sulfures po-ssique et sodique, sulfure mercurique.*

Le soufre brut se purifie en grand par des sublima-ons, ou bien on l'extrait par la distillation des pyri-s. Le sulfure ferreux, s'oxydant à l'air, se transforme n sulfates ferreux et ferrique, lesquels, étant calcinés, urnissent de l'acide sulfurique.

Les produits de laboratoire sont tous des agents ulfurants, au moyen desquels on peut mettre le soufre n contact avec les corps, de manière à opérer leur com-inaison avec le soufre, ou à la rendre plus facile que par d'autres voies. Ainsi, par exemple, les sulfides car-onique et hydrique étant en contact avec un composé xydé, le carbone et l'hydrogène enlèvent l'oxygène u composé oxydé, et le soufre se combine avec le ra-lical. Les sulfures potassique et sodique d'un poly-sul-ure favorisent par leur présence l'union d'un corps vec le soufre, qui, hors de cette influence, ne s'y serait que difficilement combiné ou peut-être point du tout iridium). L'emploi du sulfure mercurique permet de nettre le soufre en présence d'un corps à une tempé-ature plus élevée que si le soufre était libre.

Sélénium et tellure.

324. PN Ces corps étant excessivement rares dans la iature, tous les *minerais* qui renferment du *sélénium* et lu *tellure* sont considérés comme matières premières.

PD *Sélénium brut*, déposé dans les chambres de plomb, où l'on brûle du soufre sélénié.

PL *Sélénium et tellure*, que l'on obtient par les procédés suivants : On extrait le sélénium en traitant un séléniure métallique, ou du soufre sélénifère par le nitrate sodique; puis, par une dissolution et des cristallisations répétées, on sépare, autant que possible, ce dernier sel des autres substances qui accompagnent le sélénium, et enfin on mélange le sélénite sodique avec un excès de sel ammoniac; l'on calcine ce mélange dans une cornue, afin d'obtenir le sélénium, qui se sublime (Th, p. 485).

Le tellure s'extrait en faisant passer le minerai qui le renferme à l'état de tellurure potassique. Quand il s'agit, par exemple, du tellurure bismuthique, on le pulvérise après l'avoir séparé autant que possible de sa gangue, et on le mélange avec son poids de carbonate potassique; de ce mélange on fait une pâte avec de l'huile, laquelle est soumise ensuite à une calcination lente et progressive jusqu'au rouge intense. Ce degré de chaleur obtenu, on retire cette pâte du feu; refroidie, elle doit être pulvérisée, puis traitée; à l'abri du contact de l'air, par de l'eau privée d'air, laquelle a le pouvoir de dissoudre le tellurure potassique, ainsi que l'excès d'oxyde potassique. La liqueur placée au contact de l'air, le potassium du tellurure s'oxyde et se carbonate, tandis que le tellure ne subissant aucune altération, et étant insoluble, se dépose. Pour favoriser la précipitation du tellure, on peut introduire de l'air dans la liqueur; le précipité formé est recueilli et lavé, puis fondu et sublimé au besoin.

On peut encore extraire le tellure par un autre procédé et qui s'applique à tous les minerais qui renferment ce corps. Ce procédé consiste à soumettre, dans

tube, le minerai à l'action d'un courant de chlore 316, fig. 23). Les composés chlorurés très-volatils se gagent; le chloride tellureux va se condenser dans point voisin de celui où se trouvait le minerai. Le lore ayant produit tout son effet, on dissout le chlo- de tellureux dans le chloride hydrique, et on verse ans le liquide un sulfite alcalin, ou bien on y fait river du gaz sulfureux, qui opère la réduction du llure, lequel se précipite bientôt.

Le tellure obtenu par l'un et l'autre de ces procédés n'est point chimiquement pur; c'est pourquoi on lui ait subir une espèce de distillation, en le chauffant lans un courant de gaz, de manière à le séparer des corps avec lesquels il se trouvait associé.

Fluor.

325. PN *Fluorure calcique*. G Onzième, dixième, neu- vième et huitième groupes.

PD . . . .

PL *Fluorides hydrique et silicique, fluorures potas- ique, argentique et mercurique.*

Le fluor n'a point encore été isolé de manière à pou- voir être étudié dans toutes ses propriétés.

Chlore.

326. PN *Chlorure sodique*, extrait des eaux de la mer ou des sources salées, ou bien, enfin, des bancs de *sel gemme*. G Quatrième, cinquième, sixième et septième groupes.

PD *Chloride hydrique*, provenant de la transforma- ion du *chlorure sodique* en sulfate, à l'aide de l'acide ulfurique hydraté. *Chlorure calcique*, provenant du

traitement des os par le chloride hydrique dans la préparation de la gélatine. *Chlorure de chaux* (mélange de chlorite et de chlorure). *Chlore liquide.*

PL *Chlore gazeux* en dissolution dans l'eau. *Chlorure mercurique, mercureux, chlorate potassique et barytique, acide chlorique et hyper-chlorique.*

Le chlore s'isole par deux procédés, dont le choix est ordinairement déterminé par la plus ou moins grande facilité avec laquelle on peut se procurer la matière première. Quand on se trouve à proximité d'une fabrique de soude, qui prépare, comme produit *dérivé*, de grandes quantités de chloride hydrique, on fait usage de ce dernier composé, que l'on met en contact avec le suroxyde manganique (p. 680, fig. 47). Si, au contraire, on est éloigné d'une fabrique de ce genre, et que l'on puisse se procurer facilement de l'acide sulfurique, celui-ci est mis en contact avec un mélange de chlorure sodique et de suroxyde manganique dans un appareil en tout semblable au précédent. Le chlore se prépare en grand, en introduisant les mélanges ci-dessus mentionnés dans de grandes dame-jeannes de verre ou de grès, ou même dans des vases de plomb. On chauffe le tout au bain-marie. Dans beaucoup de circonstances on facilite le contact du suroxyde manganique avec les autres corps à l'aide d'un agitateur qui se meut par un arbre fixé au moyen d'une boîte à étoupe. (Th, p. 453, § 297). La préparation en grand du chlore liquide se fait en déterminant dans une cheminée de pierre, remplie de cailloux siliceux, un courant ascendant de chlore et un courant descendant d'eau, dont la vitesse doit être telle, que l'eau puisse dissoudre tout le chlore. Dans les laboratoires cette dissolution du chlore dans l'eau s'obtient par l'appareil de Voulf (§ 317, fig. 27).

Brôme.

327. PN *Eaux-mères* des marais salins; *eaux-mères* plusieurs salines d'où l'on extrait du sel gemme. rmi ces dernières nous citerons particulièrement les ıx-mères de la saline de Soultz-sous-Forêts (Basin), qui renferment une grande quantité de brôme ompagné d'iode. Eaux minérales de *Bourbon*, de *unsnack*, etc.

PD ....

PL *Brômures potassique et sodique, brômate potasue, brôme, brômide hydrique.*

Le brôme existant dans les eaux à l'état de brômure, le déplace en dirigeant dans les eaux qui le renfernt un courant de chlore, que l'on rend continu ıt que la couleur de l'eau chargée de brôme augnte de vivacité, mais que l'on interrompt aussitôt e la couleur a atteint son maximum d'intensité. au, ainsi saturée de chlore, tient le brômè en dissolun; on enlève celui-ci par de l'éther, qui le dissout rfaitement bien, en le séparant des parties aqueuses; ette solution d'éther brômuré fortement colorée en ıge, on ajoute une dissolution d'oxyde potassique fisante pour décolorer l'éther. Il se produit une soion de brômate et de brômure potassique, qui se parent entièrement de l'éther, lequel peut être retiré grande partie par décantation, et en totalité par tillation. L'évaporation, la dessiccation et la fusion ıée du mélange de brômate et de brômure, fournisıt un brômure, à l'aide duquel on peut obtenir le ôme en le traitant par de l'*acide sulfurique* et du *surıyde manganique*, dans un appareil (p. 676, fig. 42). ıant à la réaction, elle est la même que celle qui a u dans la préparation du chlore.

Nous avons extrait des eaux-mères de Soultz d'assez grandes quantités de brôme, et cela par un procédé plus économique que celui qui comporte l'emploi de l'éther. Ce procédé consiste à introduire ces eaux-mères dans une grande cornue tubulée, au col de laquelle est adaptée une allonge, ainsi qu'un récipient propre à recueillir le brôme. Par la tubulure de la cornue on dirige au fond du liquide, un tube communiquant avec un appareil, duquel se dégage du chlore; l'appareil étant ainsi disposé, on porte le liquide brômé à l'ébullition, et l'on fait arriver un courant de chlore. Des vapeurs *rutilantes* apparaissent aussitôt et viennent se condenser, sous forme de liquide rouge, dans l'allonge et le récipient, ce dernier étant convenablement refroidi. Le brôme ainsi obtenu est imprégné de chlore; on sépare alors ces deux corps en saturant le tout par de l'oxyde barytique, et il se forme du chlorure, du brômure et du brômate barytique; mais en calcinant ces sels on transforme le tout en brômure et chlorure barytique, qui se séparent facilement l'un de l'autre par l'alcool, lequel dissolvant le brômure barytique, laisse pour résidu le chlorure barytique qui est presque totalement insoluble dans l'alcool concentré.

Iode.

328. PN *Eaux-mères de quelques salines; plantes marines.*

PD *Eaux-mères de la fabrication des soudes de Vareck,* qui, entre autres matières salines, renferment de l'iodure sodique et potassique.

PL *Iodate potassique, iodure ferrique, iodide hydrique, acide iodique, iodure potassique et iode.* Ce dernier corps peut s'extraire par deux procédés; quand il s'agit de l'isoler des eaux-mères des soudes de Vareck, on in-

troduit celles-ci dans l'appareil (fig. 42, p. 676), dans lequel on verse de l'acide sulfurique; l'on chauffe ensuite la cornue, et il s'en dégage d'abondantes vapeurs d'iode qui se condensent dans le récipient sous forme de cristaux réguliers (Th, p. 481).

Par ce procédé il y a toujours perte d'une certaine quantité d'iode, en sorte que quand on veut extraire ce corps des eaux-mères de quelques salines qui n'en renferment que de petites quantités, on est obligé d'avoir recours à un autre procédé, qui consiste à traiter ces eaux par un mélange formé de huit parties de sulfate cuivrique, et de dix parties de sulfate ferreux. Tout l'iode tenu en dissolution à l'état d'iodure potassique ou sodique passe à l'état d'iodure cuivreux insoluble qui se précipite, et le sulfate ferreux passe à l'état de sulfate ferrique. L'iodure cuivreux, recueilli sur un filtre, est lavé et desséché; quand il est pur, on le calcine avec deux fois son poids de suroxyde manganique (p. 693, fig. 9); lequel étant décomposé par la chaleur, abandonne de l'oxygène qui oxyde le cuivre et déplace l'iode. Ce dernier, devenu libre, se vaporise et se condense dans l'allonge *b* ou le récipient *c*.

Cyanogène.

329. PN ....

PD *Bleu de Prusse, cyanure ferroso-potassique.*

PL *Cyanure mercurique, cyanide hydrique, cyanogène, chloride cyanique, acide cyanique.*

Le cyanogène s'obtient en introduisant dans une petite cornue de verre, munie d'un tube propre à recueillir les gaz, du cyanure mercurique bien desséché. En chauffant ce petit appareil avec la lampe à esprit de vin, le cyanure mercurique se décompose en mercure et cyanogène, corps gazeux que l'on recueille dans

des éprouvettes ou dans des flacons remplis de mercure, parce que, soluble dans l'eau, le cyanogène ne peut être obtenu en présence de ce liquide.

Phosphore.

330. PN *Phosphate calcique*, provenant de l'incinération des os. G Tous les terrains.

PD *Bi-phosphate calcique*, provenant du traitement des os, par l'acide sulfurique ou par le chloride hydrique, pour obtenir la gélatine. *Phosphore, phosphate sodique.*

PL *Acide phosphorique, phosphates ammonique, barytique et plombique; phosphure hydrique.*

Le bi-phosphate calcique, étant la matière première de tous les composés du phosphore, nous allons dire un mot de sa préparation. On brûle des os dans un fourneau, jusqu'à ce qu'ils deviennent blancs, ou bien encore on les prend exempts de matières animales, dans le résidu de la fabrication de la gélatine au moyen de l'eau. La partie terreuse de la charpente osseuse des animaux étant formée de carbonate et de phosphate calcique, on réduit ces os en poudre, et sur douze parties préalablement délayées avec une quantité d'eau suffisante pour en faire une bouillie claire, on verse dix parties d'acide sulfurique du commerce; il se dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'il se forme du sulfate calcique peu soluble, et du bi-phosphate calcique très-soluble. En traitant par l'eau et en évaporant la liqueur filtrée, il se produit un dépôt abondant de sulfate calcique, que l'on sépare par décantation. Enfin, après avoir poussé assez loin l'évaporation, il reste une liqueur syrupeuse, que l'on mélange intimement avec le quart de son poids de charbon en poudre; ce mélange introduit dans une bassine de fonte, est calciné jusqu'au

rouge, pour lui enlever toute humidité; le produit de cette calcination est introduit dans une cornue de grès lutée, à laquelle se trouve adapté un récipient approprié (p. 642) cette cornue, placée dans un fourneau à réverbère, est chauffée jusqu'au rouge intense (Th, p. 422). Quand les opérations se font en grand, l'appareil n'est point le même, car alors on fait ordinairement usage d'un fourneau *(galère)*, dans lequel on chauffe un grand nombre de vases distillatoires renfermant le mélange de phosphate calcique et de charbon. La disposition de cet appareil est telle, que dans la fabrique de produits chimiques de Bouxwiller (Bas-Rhin), on fabrique journellement de huit à douze kilog. de phosphore. Ce corps obtenu de la distillation du biphosphate n'est point pur. Dans les laboratoires on le purifie, en le faisant fondre dans l'eau et passer à travers une peau de chamois. Dans les arts on suit un autre procédé, mais qui jusqu'à présent a été conservé secret. On peut obtenir du phosphore parfaitement transparent, en le laissant pendant quelque temps en fusion sous du chloride phosphoreux.

Arsenic.

331. PN *Plusieurs arseniures et arsénio-sulfures.* G. Dixième groupe.

PD *Arsenic, acide arsenieux, arsenic sulfuré (orpiment et réalgar).*

PL *Acide arsenique, arséniate sodique, potassique, barytique et plombique; arséniure hydrique.*

L'arsenic s'obtient par la réduction de l'acide arsénieux à l'aide du charbon; l'opération peut se faire dans une cornue de grès ou de verre (Th, p. 410).

Nitrogène (azote).

332. Le *nitrogène* isolé ne se prêtant que difficilement à des combinaisons directes, ne peut pas être pris dans l'air dont il fait cependant la soixante-dix-neuvième partie. C'est donc toujours l'une ou l'autre des combinaisons du nitrogène qu'on fait servir à la préparation des composés nitrogénés.

PN *Air; nitrates potassique, sodique, calcique et magnésique; matières animales.*

PD *Chlorure et sulfate ammonique, nitrate potassique*, provenant de la double décomposition qu'on a fait éprouver aux nitrates sodique, calcique et magnésique, dans le traitement des eaux salpêtrées. — *Acide nitrique.*

PL *Nitrogène.* Ce corps s'obtient par plusieurs procédés. Dans l'un, on brûle du phosphore sur l'eau sous une cloche pleine d'air; l'oxygène se fixe sur le phosphore, et le nitrogène reste pour résidu avec une petite quantité d'oxygène, que l'on absorbe en y faisant séjourner pendant quelque temps des bâtons de phosphore. Le nitrogène que l'on obtient ainsi étant accompagné d'un peu d'acide carbonique et de vapeur de phosphore, on fait disparaître celle-ci, en y faisant arriver quelques bules de chlore; puis, par l'introduction d'une petite quantité de potasse, on absorbe l'acide carbonique, ainsi que l'excès de chlore, et le nitrogène devient sensiblement pur. D'après un autre procédé, on fait passer du chlore dans une solution d'oxyde ammonique (appareil, fig. 29, p. 661), il y a formation de chlorure ammonique et dégagement de nitrogène; enfin, par un troisième procédé, on calcine dans une cornue de verre (appareil, fig. 12), un mélange de chlorure ammonique et de nitrate potassique; on ob-

tient du nitrogène, qui contient un peu de chlore et de vapeur nitreuse, mais dont on peut le débarrasser en le mettant en contact avec une dissolution d'hydrate potassique (Th, p. 486).

Bore.

· 333. PN* *Acide borique et borate sodique.* G Indéterminé.

PD *Borate sodique.*

PL *Fluoride borique, bore, acide borique.* Le bore s'obtient par la décomposition de l'acide borique à l'aide du potassium (Th, p. 435), ou bien encore en décomposant le chloride borique par le potassium et le sodium. Il y a formation de chlorure potassique ou sodique solubles dans l'eau, et le bore insoluble reste pour résidu.

Silicium.

334. PN *Acide silicique, silicates, sables.* G Tous les terrains.

PD *Silicate potassique, verre soluble.*

PL *Acide silicique pur, fluoride et chloride silicique, silicium.* On obtient le silicium en décomposant le fluoride silicique, au moyen du potassium et du sodium; il y a formation de fluorure et de chlorure potassique, lesquels étant solubles dans l'eau, peuvent facilement être séparés, par ce liquide, du silicium qui y est insoluble.

Carbone.

335. PN Le *carbone* figurant au nombre des principes constituants de toutes les matières organiques, et aucune de celles-ci ne renfermant jamais assez d'oxygène pour que l'hydrogène et le carbone d'une matière organique quelconque puissent passer à l'état d'eau et

d'acide carbonique, il en résulte qu'à la rigueur, les substances organiques peuvent être considérées comme les matières premières du charbon. Les dépôts de matières organiques au sein de la terre (*anthracite, houilles, lignites, schistes et tourbes; graphite et diamant; carbonate calcique, carbure*). G Tous les terrains.

PD *Charbon* de différents bois: *Noir de fumée, d'os, d'ivoire; huiles et goudrons* provenant de la décomposition des matières organiques; *carbure hydrique.*

PL *Carbone pur, hydrogène bi-carboné.*

Le carbone le plus pur s'obtient par la combustion incomplète des huiles ou plutôt des résines. Le dépôt qui se forme alors, est connu sous le nom *de noir de fumée.* Comme ce dernier contient une certaine quantité de goudron, et de matières salines, on le traite par l'eau aiguisée de chloride hydrique, qui dissout les matières salines. Celles-ci séparées du charbon par des filtrations et par des lavages à l'eau, on dessèche le charbon, et on le calcine à l'abri du contact de l'air, dans une cornue ou dans un creuset, afin de faire disparaître la matière goudronneuse. On reconnaît que le carbone est pur et exempt d'hydrogène, lorsque brûlé avec de l'oxygène parfaitement pur et sec, il ne se produit point d'eau.

Hydrogène.

336. PN *Matières organiques, eau.*

PD *Chloride hydrique.*

PL *Sulfide hydrique.*

L'hydrogène s'obtient par plusieurs procédés: *a.* On décompose l'eau en la faisant passer en vapeur sur du fer porté au rouge; ce métal en s'emparant de l'oxygène de l'eau, met l'hydrogène en liberté; *b.* on fait

passer de grandes quantités d'eau sur du charbon, ce qui provoque la formation de l'hydrogène et de l'acide carbonique; mais ce dernier étant absorbable par une base, peut être séparé de l'hydrogène à l'aide d'un lait de chaux; *c.* on met du zinc dans un flacon (appareil, fig. 48, p. 680), on y verse de l'acide sulfurique étendu d'eau, et l'hydrogène devient libre (Th, p. 428). Mais par l'un et l'autre de ces procédés, l'hydrogène n'est jamais parfaitement pur, car quand il est obtenu par les procédés *a* et *b*, il contient une petite quantité d'oxyde carbonique provenant de l'action de l'oxygène sur le carbone, qui accompagne le métal, et quand on s'est procuré ce gaz par le zinc, il est presque toujours accompagné de sulfide hydrique, d'arséniure et de carbure hydrique, parce que le zinc que l'on emploie est rarement pur et qu'il contient une certaine quantité de sulfure, d'arséniure et de carbure métallique. L'oxyde carbonique n'est point séparable de l'hydrogène; le sulfide et l'arséniure hydrique peuvent être enlevés par une base salifiable. Quant au carbure hydrique, il est difficile pour ne pas dire impossible de le séparer complétement de l'hydrogène.

Le meilleur moyen à employer pour se procurer de l'hydrogène parfaitement pur, consiste à traiter du sucre ou de l'amidon par douze fois son poids d'hydrate potassique. Dans cette circonstance, tout le carbone est transformé en acide carbonique par l'action de l'eau sur la matière organique, et l'hydrogène devient libre.

Potassium.

337. PN *Sels potassique*, notamment l'*acetate*, le *tartrate*, l'*oxalate*, renfermés dans un grand nombre de plantes qui croissent dans l'intérieur des terres; *feld-*

spaths; nitrate potassique. G Onzième et dixième groupes.

PD *Cendres* retirées de l'incinération des plantes; *produits salins* provenant de l'évaporation de l'eau avec laquelle on a lavé les cendres. *Potasses du commerce; sulfate potassique,* résidu de la préparation de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique ou de la purification des potasses; ou de la décomposition du sulfate sodique par le carbonate potassique. *Chlorure potassique,* de la préparation de l'acide tartrique; *nitrate potassique,* extrait des plâtras ou des matières salpétrées.

PL *Carbonate potassique pur, hydrate potassique, potassium.* Deux procédés permettent d'obtenir le potassium; par l'un on décompose l'hydrate potassique par de la tournure de fer (procédé de MM. Gay-Lussac et Thénard); par l'autre, on réduit le carbonate potassique à l'aide du carbone. Comme c'est directement ou indirectement par le carbonate potassique qu'on obtient tous les composés du potassium, nous devons dire un mot de la préparation de cette matière première. Pour l'extraire des potasses du commerce, qui, outre le carbonate potassique renferment des sulfates, des chlorures potassique et sodique, on dissout ces potasses dans une petite quantité d'eau; le carbonate potassique étant très-soluble, et les sulfates l'étant infiniment moins, on sépare déjà par cette première opération la majeure partie des sels étrangers; pour isoler entièrement ces derniers, on fait arriver un courant d'acide carbonique dans la liqueur contenant les carbonates, les sulfates et les chlorures. Cet acide se combinant avec le carbonate potassique, il se forme du bi-carbonate peu soluble, qui se précipite, et qu'on n'a plus qu'à recueillir, à laver à deux ou trois reprises et à calciner ensuite, pour avoir du carbonate pur. Le même sel s'obtient encore en faisant un mélange de

eux parties de crême de tartre, et d'une partie de nitrate potassique, qu'on introduit par petites portions dans une bassine de fonte, chauffée au rouge sombre. La réaction, une fois établie sur un point, se propage sur tous les autres. Les acides tartrique et nitrique se décomposent mutuellement, et il résulte de leur altération, de l'eau, de l'acide carbonique, du nitrogène et du carbone en excès; ces deux derniers corps se trouvant en présence de l'oxyde potassique, se combinent pour donner naissance à du cyanogène, et par suite à du cyanure. Pour obtenir du carbonate pur, il convient de projeter quelques gouttes d'eau sur la matière pendant qu'elle est portée au rouge, afin de décomposer le cyanogène et de le transformer en ammoniaque et en acide carbonique; cette précaution prise, on lessive le produit pour séparer le charbon, et la liqueur évaporée fournit le carbonate potassique sensiblement pur.

Sodium.

338. PN *Chlorure sodique, sel gemme, nitrate sodique, sels sodiques* renfermés dans les plantes qui croissent sur les bords de la mer; *sulfate sodique.* G Tous les terrains.

PD *Carbonate sodique* de l'incinération des plantes marines, *soudes brutes,* de la décomposition du sulfate sodique par la chaux et le charbon; *soude, sels de soude, sulfate sodique,* de la décomposition du sel marin, du nitrate et de l'acétate sodique par l'acide sulfurique; *acétate sodique; chlorure sodique,* extrait des eaux salées, du traitement des eaux salpétrées, et de la prépartion des soudes de Vareck.

PL *Carbonate et hydrate sodique, sodium.*

Le sodium s'extrait comme le potassium en décomposant l'hydrate sodique par le fer, ou bien en décom-

posant le carbonate sodique par le charbon. Le carbonate sodique qui est la principale matière première du sodium, se purifie aisément, et cela en raison de la facilité avec laquelle il cristallise de ses dissolutions aqueuses. Pour purifier le carbonate sodique du commerce, on le fait dissoudre à chaud dans de l'eau; celle-ci étant saturée de ce sel, en dépose une partie par le refroidissement; si l'on a la précaution d'agiter la liqueur, afin de troubler la cristallisation, il se forme de petits cristaux, qui n'ont besoin que d'être égouttés pour être parfaitement purs. Ainsi obtenu, le carbonate sodique contient soixante-trois pour cent d'eau. Dans cet état comme desséché, il peut servir directement ou indirectement à toutes les préparations du sodium.

Lithium.

339. PN *Tous les minerais* qui renferment ce métal, sont envisagés comme matières premières. Ce sont particulièrement des silicates qui contiennent de quatre à neuf pour cent d'oxyde lithique (pétalite, triphane tourmaline verte); des phosphates (triphiline), minerai dans lequel on retrouve quinze pour cent d'oxyde lithique. G Dixième et onzième groupes.

PD ....

PL *Sulfate, nitrate et carbonate lithique.* Comme l'oxyde lithique n'est point pur dans les minerais où il se rencontre puisqu'il y est accompagné de plusieurs autres oxydes, et notamment des oxydes ferrique, manganeux, magnésique et aluminique, il faut faire subir un traitement à ces minerais pour en isoler l'oxyde lithique[1].

[1] Voyez, à cet effet, chapitre *Analyse : Moyens par lesquels les minerais sont rendus solubles et par lesquels aussi la séparation des bases peut avoir lieu.*

Baryum et strontium.

340. PN *Sulfates barytique et strontique, carbonates barytique et strontique.* G Filons.

PD. . . . .

PL *Sulfures barytique et strontique, nitrates barytique et strontique. Chlorures* provenant de la décomposition des sulfures barytique et strontique par le chloride hydrique, ou bien de la double décomposition sous l'influence du feu des sulfates barytique et strontique par le chlorure calcique.

Les nitrates barytique et strontique étant les matières premières les plus importantes du baryum et du strontium, nous dirons un mot des moyens de les obtenir à l'état de pureté. Ces sels se préparent en décomposant les sulfures ou les carbonates par l'acide nitrique sous l'influence de l'eau; les nitrates qui se forment alors restent en dissolution, et par une évaporation on concentre la liqueur jusqu'à ce qu'elle puisse cristalliser par le refroidissement. Cependant, quand bien même on ferait dissoudre et cristalliser, à plusieurs reprises, les nitrates, on ne pourrait jamais les séparer complétement du fer et du manganèse oxydés qui les accompagnent. Pour parvenir à purifier économiquement ces sels, on les fait fondre dans une bassine de fonte, en élevant au rouge la température; la masse refroidie est traitée par l'eau qui dissout le nitrate barytique ou strontique, et par une filtration on sépare les oxydes ferrique et manganeux qui sont insolubles. La liqueur doit être saturée de nouveau par de l'acide nitrique, une partie du nitrate ayant été décomposée par la chaleur. Cette liqueur est ensuite soumise à l'évaporation dans une capsule de porcelaine, et par son

refroidissement on obtient des cristaux parfaitement purs de nitrates barytique ou strontique.

Calcium.

341. PN *Carbonate calcique* (marbres, craie, pierre à chaux, chaux hydraulique), *sulfate calcique* (gypse et pierre à plâtre). G Tous les terrains.

PD *Chlorure calcique.*

PL *Nitrate calcique, oxyde, chlorure et carbonate calcique purs.*

Magnesium.

342. PN *Sulfate magnésique,* en dissolution dans certaines eaux, *carbonate magnésique* (dolomie carbonate double de magnésie et de chaux). G Tous les terrains.

PD *Sulfate magnésique* provenant du traitement des dolomies par l'acide sulfurique. *Carbonate magnésique,* provenant de la décomposition du sulfate magnésique au moyen du carbonate potassique ou sodique.

PL *Oxyde, chlorure et nitrate magnésique.*

Aluminium.

343. PN *Argiles* contenant de quatorze à quarante-deux pour cent d'oxyde aluminique. *Sulfate aluminique* formé par l'oxydation des pyrites schisteuses au contact de l'air. *Alun naturel.* G Tous les terrains.

PD *Alun à base potassique et ammonique, sulfate aluminique.*

PL *Oxyde aluminique pur,* provenant de la décomposition par la chaleur de l'alun à base ammonique. *Oxyde aluminique hydraté,* obtenu en décomposant l'alun par l'oxyde ammonique. *Chlorure aluminique, aluminium, nitrate et sulfate aluminique.*

Glucinium.

344. PN *Silicates, doubles d'alumine et de glucine,* contenant de quatorze à vingt-deux pour cent d'oxyde glucinique (euclase, émeraude et Béryl. G Dixième et onzième groupes.

PD . . . .

PL *Oxyde, carbonate, chlorure glucinique; glucinium.* L'oxyde glucinique étant accompagné de différents autres oxydes (voyez, pour sa séparation, chapitre *Analyse.*

Yttrium et cérium.

345. PN Tous les minerais qui renferment de ces métaux, sont envisagés comme matières premières; ce sont principalement des silicates et des phosphates (cérite, gadolinite, allanite, orthite, pyrorthite, etc.), minerais qui contiennent de neuf à soixante-huit pour cent d'oxyde cérique, et de trois à quarante-cinq pour cent d'oxyde yttrique. G Dixième et onzième groupes.

PD . . . .

PL *Oxydes, carbonates, oxalates, sulfates, chlorures yttrique et cérique; yttrium et cérium.* Ces métaux étant associés à d'autres oxydes dans les espèces minérales d'où on les retire (voyez, pour leur séparation, chapitre *Analyse*).

Urane.

346. PN *Oxyde uraneux* (pechblende), *oxyde uranique hydraté, sulfate uranique* (johanite), *phosphate uranico-calcique* (uranite), *phosphate cuprifère* (chalkolite), *carbonate impur.* G Dixième et onzième groupes.

PD . . . .

PL *Carbonate pur, oxyde, chlorure, nitrate, sulfate et métal.*

Zirconium.

347. PN *Silicate* (zircon) qui renferme environ soixante-cinq pour cent d'oxyde zirconique. G Onzième groupe.

PD ....

PL *Oxyde zirconique, oxalate zirconique, chlorure zirconique et zirconium.* L'extraction de l'oxyde zirconique exige un traitement particulier (voyez chapitre *Analyse*).

Thorinium.

348. PN *Silicates thorique, calcique, magnésique, ferrique, manganique,* etc. (thorite), lequel contient cinquante-sept pour cent d'oxyde thorique; enfin une autre espèce minérale connue sous le nom de *pyrochlore.* G Onzième groupe.

PD ....

PL *Oxyde, chlorure et métal.*

Titane.

349. PN *Oxyde titanique* (anatase ou oisanite); *acide titanique* (ruthile); *titanate ferreux et manganeux, titanate ferrique* (craïonite); *titanate zirconique* (polymignite); *titanate cérique et zirconique* (œschinite); *silico-titanate calcique* (sphène). G Dixième et onzième groupes.

PD *Scories des hauts fourneaux,* contenant le titane métallique.

PL *Chloride titanique, acide titanique, anhydre et hydraté; titane.* On se procure facilement le titane métallique au moyen des scories des hauts fourneaux; à cet effet ces dernières sont pulvérisées et lavées avec l'eau par décantation; on peut enfin faciliter l'extraction du titane, en ajoutant dans les eaux de lavage, du

fluoride ou du chloride hydrique, lesquels attaquent le silicate qui enveloppe le titane. Le ruthile est la principale matière première du titane; pour en extraire facilement le titane pur, il suffit de mélanger le ruthile avec du charbon, de calciner ce mélange dans un tube de porcelaine porté au rouge, et d'y faire arriver un courant de chlore. Il y a formation de chloride titanique et d'oxyde carbonique; par des distillations on purifie ce chloride que l'on peut ensuite faire servir à toutes les préparations du titane.

Tantale ou columbium.

350. PN *Tantalate hydrique, cérique et zirconique* (fergusonite); *tantalate hydrique, calcique, ferrique et uranique* (hydro-tantalite); *tantalate ferreux et manganeux* (tantalite et columbite). G Dixième et onzième groupes.

PD . . . .

PL *Oxyde et acide tantalique* (voyez chapitre *Analyse*).

Tungstène.

351. PN *Tungstate calcique* (schéelite), *tungstate ferreux et manganeux* (Wolfram). G Onzième groupe.

PD . . . .

PL *Acide tungstique, tungstate ammonique, tungstène.* L'acide tungstique, qui est la principale matière première du tungstène, s'obtient en traitant à chaud par l'acide chloride hydrique l'un ou l'autre des minerais ci-dessus; il se forme un résidu insoluble qu'on lave avec soin, et que l'on traite ensuite par l'ammoniaque, afin de dissoudre tout l'acide tungstique mis en liberté par l'acide chloride hydrique; la liqueur évaporée donne par la cristallisation du tungstate ammonique, sel que l'on peut au besoin faire redissoudre et

cristalliser, et qui une fois purifié, n'a besoin que d'être calciné au contact de l'air pour donner de l'acide tungstique.

Molybdène.

352. PN *Acide molybdique, molybdate plombique* (plomb jaune), *sulfure molybdique.* G Onzième groupe.

PD.....................................

PL *Molybdate ammonique, acide molybdique, molybdène* (voyez chapitre *Analyse*).

Vanadium.

353. PN *Quelques minerais de fer, vanadate plombique* (de Zimapan, au Mexique). G Indéterminé.

PD *Scories d'affinage* des minerais de fer de Jaberg.

PL *Acide vanadique, vanadates potassique et ammonique.*

Chrôme.

354. PN *Fer chrômé.* G Tous les terrains.

PD *Chrômate et bi-chrômate potassique, chrômate plombique.*

PL *Oxyde chrômique, chloride oxy-chrômique, chrôme, chlorure chrômique, acide chrômique, chrômates argentique et barytique.*

Manganèse.

355. PN *Oxyde et suroxyde manganique, anhydres ou hydratés,* accompagnés quelquefois de substances étrangères, telles que oxydes *ferrique, aluminique, zincique et carbonate barytique* (braunite, pyromalite, manganite, brucite, hausmanite, psilomélane, franklinite). G tous les terrains.

PD *Sulfate et chlorure manganeux* de la préparation en grand du chlore.

PL *Purification du suroxyde, oxyde manganeux, anganèse, nitrate manganeux.*

La purification du suroxyde se fait en pulvérisant le inerai, et en le traitant par l'acide nitrique ou par le loride hydrique étendu, afin de dissoudre les sels lcaires et le carbonate barytique qui l'accompa- ient; après quoi on lave ce suroxyde avec soin.

Fer.

356. PN *Fer oxydé, anhydre et hydraté, fer carbonaté silicaté, sulfure ferreux.* G Tous les terrains.

PD *Fer, fonte, carbure de fer, acier.*

PL *Fer pur, oxyde, chlorure, nitrate ferrique, sulfate rreux.*

Nickel et cobalt.

357. PN La plupart des minerais qui renferment ces iétaux, sont envisagés comme matières premières. Ce ont: des *sulfures*, des *arséniures*, des *sulfo-arséniures* t des *sulfo-antimoniures;* des *arsénites*, des *arséniates*, es *sulfates* et des *silicates*. G Onzième groupe.

PD *Nickel impur, oxyde de cobalt* pour la prépara- on des émaux, *smalte ou azur, speis* cobaltique et nic- lique.

PL *Oxyde, oxalate, sulfate et métal.* Ces métaux étant ujours associés entre eux, ainsi qu'avec d'autres corps, yez, pour leur traitement et leur séparation, chap. *nalyse.*

Zinc.

358. PN *Oxyde, sulfure, silicate* et *carbonate*. G Sep- ème, huitième et neuvième groupes.

PD *Zinc* plus ou moins pur, *laiton, sulfate zincique.*

PL *Nitrate zincique, oxyde zincique, carbonate, zinc* ue l'on purifie en distillant le zinc du commerce.

Cadmium.

359. PN Les *minerais de zinc*, qui pour la plupart renferment de certaines quantités de cadmium.

PD...

PL *Sulfate, nitrate, oxyde, cadmium.* On sépare facilement ce métal du zinc et du cuivre qui l'accompagnent, en dissolvant le minerai dans de l'acide sulfurique ou du chloride hydriqūe; puis faisant passer du sulfide hydrique dans cette dissolution, le cadmium, le cuivre et une portion du zinc se précipitent à l'état de sulfures. Pour séparer ces derniers, on les dissout dans l'eau régale, et on précipite la dissolution par le carbonate potassique. Le précipité est mis en digestion avec une solution de carbonate ammonique, lequel dissout les carbonates cuivrique et zincique et laisse pour résidu le carbonate cadmique. Pour obtenir le métal, il suffit de mélanger le carbonate avec du noir de fumée, et de calciner le mélange dans une cornue de grès (p. 639, fig. 9); le cadmium distille, et en même temps il se dégage, de l'oxyde et de l'acide carbonique.

Étain.

360. PN *Oxyde.* G Onzième groupe.

PD *Étain* plus ou moins pur, *alliages, chlorure stanneux et chloride stannique.*

PL *Oxyde anhydre et hydraté, etain pur.*

Antimoine.

361. PN *Arséniure, sulfure.* G Onzième groupe.

PD *Oxy-sulfure antimonique* (crocus, verre d'antimoine), *antimoine métallique, sulfure antimonique purifié.*

PL *Antimoine purifié, oxyde antimonique, acide antimonieux, acide antimonique, chlorure et chloride antimonique.* On purifie l'antimoine en introduisant dans un creuset, et en y maintenant en fusion pendant une heure, un mélange de seize parties d'antimoine du commerce, d'une partie de sulfure antimonique et de deux parties de carbonate sodique sec. La matière étant refroidie, on sépare les scories du métal; celui-ci, pulvérisé, est mélangé avec une partie et demie de carbonate sodique, et on calcine au rouge ce mélange pendant une heure. On obtient de nouvelles scories et un nouveau culot métallique que l'on traite une troisième fois par le carbonate sodique, afin d'obtenir l'antimoine sensiblement pur. Ce procédé de purification repose sur la propriété que possède le sulfure ferreux de se dissoudre dans les scories, et sur la facilité avec laquelle le sulfide arsénieux forme des composés fusibles avec l'oxyde et le sulfure sodique.

Cuivre.

362. PN *Cuivre natif, oxyde cuivreux et cuivrique, sulfure* plus ou moins pur, *carbonate.* G Sixième, septième, huitième, neuvième et onzième groupes.

PD *Cuivre du commerce et alliages* contenant du cuivre; *acétate, sulfate et carbonate cuivrique.*

PL *Cuivre pur; nitrate, oxyde, chlorure cuivrique.*

Bismuth.

363. PN *Métal natif impur, sulfure et arséniure* avec plomb, *cuivre ou argent.* G Onzième groupe.

PD *Bismuth impur.*

PL *Bismuth pur,* que l'on obtient en fondant au rouge, à plusieurs reprises, le bismuth du commerce

avec le nitrate potassique. *Oxyde, chlorure et nitrate bismuthique.*

Plomb.

364. PN *Sulfure* quelquefois argentifère; *le carbonate et le phosphate* servent, mais rarement, de matières premières. G Tous les terrains.

PD *Alquifoux, sable plombifère, plomb, suroxyde plombeux* (minium), *oxyde plombique* (massico-litharge), *carbonate* (céruse), *acétate, chrômate et sulfate plombique.*

PL *Nitrate plombique et plomb pur.*

Argent et or.

365. PN *Argent et or natifs, sulfure double ou multiple,* contenant du cuivre, du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic, *alliages;* tous les minerais enfin qui contiennent assez d'argent et d'or pour être traités avec avantage, sont considérés comme matières premières.

PD *Argent et or, monnaies d'or et d'argent, sulfate argentique.*

PL *Oxydes argentique et aurique, nitrate argentique, sulfate aurique, argent pur,* qu'on obtient par la réduction du chlorure au moyen de la chaux et du charbon, appareil (fig. 14, p. 644); *or pur,* qu'on prépare en précipitant une dissolution d'or par le sulfate ferreux.

Mercure.

366. PN *Mercure natif et sulfuré.* G Huitième et neuvième groupes.

PD *Mercure métallique, sulfure* (cinabre vermillon).

PL *Mercure pur* retiré de la distillation du mercure du commerce; *oxyde mercurique*, obtenu par la calcination du mercure à l'air, ou par la calcination du ni-

e mercurique; *chlorures mercurique et mercureux, ate et sulfate mercurique.*

latine, palladium, rhodium, iridium et osmium.

37. PN *Minerais de platine* renfermant ces cinq mé-
.

D *Platine* et *palladium; osmium et iridium,* résidu raitement du platine; *palladium et rhodium,* résidu nême traitement.

L *Platine, palladium, rhodium, iridium* purs, nus par la calcination de leurs chlorures ammo- aux; *osmium,* par la décomposition du chlorure ique au moyen du mercure; *chlorure platinique, adique, rhodique, iridique et osmique.* Pour l'isole- nt de ces métaux, voyez chap. *Analyse.*

yant passé en revue les points principaux auxquels loit être attentif dans la préparation des corps, nous ns présenter en abrégé les règles que l'on doit suivre r ces préparations, en ne confondant point celles sont synthétiques, désignées par RS, d'avec les rè- analytiques désignées par RA.

Extraction des corps simples.

68. Les corps simples se rencontrent, dans la nature, es ou combinés; dans le premier cas, ils n'ont be- que d'être purifiés des impuretés qui les accom- nent; dans le second, ils doivent être isolés de la gue sur laquelle ils sont le plus souvent implan- ainsi, par exemple, la majeure partie du soufre nous consommons se trouve libre dans la nature, s disséminé dans des terres volcaniques; en sorte , suivant qu'elles sont riches ou pauvres en soufre, terres sont chauffées seulement au point de fondre

le soufre, afin de le séparer par la fusion des matières infusibles ou plus ou moins denses que lui, et qui, dans tous les cas, s'en séparent; ou bien les mêmes terres sont chauffées à un degré de chaleur tel que le soufre se réduit en vapeur; c'est en dirigeant cette dernière dans des vases appropriés, et où elle peut se condenser, qu'on obtient du soufre pur.

L'argent et l'or se rencontrent communément à l'état natif, mais toujours ils sont engagés dans une gangue, de laquelle on ne les sépare qu'avec une extrême difficulté; c'est tantôt par des procédés mécaniques que l'on sépare ces deux métaux de la majeure partie de cette gangue, tandis que l'autre partie est mise en fusion, et tantôt aussi, dans certains cas, on se sert de la propriété dont jouit le mercure de dissoudre l'or et l'argent pour isoler ces derniers. L'amalgame d'or et d'argent étant soumis à la distillation, le mercure volatil, est expulsé, et l'or et l'argent restent pour résidu. D'autres fois, enfin, on traite le minerai argentifère par le plomb qui dissout facilement l'or et l'argent, en sorte qu'il n'y a plus qu'à soumettre l'alliage à l'action immédiate de l'oxygène de l'air; le plomb s'oxyde alors et se sépare de l'or et de l'argent qui, dans ces circonstances-là, ne sont point oxydables.

Dans le cas où les corps simples se trouvent combinés, on est obligé de les déplacer directement ou indirectement de leurs combinaisons binaires du premier ordre; mais ces déplacements ne peuvent avoir lieu qu'au moyen d'autres corps simples, qui, par eux-mêmes, ne sont point aptes dans les circonstances mêmes de l'opération, à former des combinaisons avec les corps que l'on doit mettre en liberté. C'est par cette raison que l'oxygène, ne se combinant point directement avec les corps halogènes (§ 32), se

lirectement à déplacer le chlore, le brôme et l'iode. st encore par des motifs semblables que l'hydrogène le carbone ne formant tous deux qu'avec une extrême fficulté des combinaisons avec les corps simples, peunt à leur tour servir avantageusement à l'extraction ces derniers; car il suffit pour cela de traiter par ydrogène ou le carbone un composé binaire, dont n des éléments puisse se combiner avec le carbone avec l'hydrogène, pour qu'avec l'un ou avec l'autre ces corps, ou avec une de leurs combinaisons, on rive directement à l'isolement des éléments. Enfin s métaux, tels que le potassium et le fer, sont aussi nployés avec succès à la séparation de ces corps simes, qui peut avoir lieu par plusieurs procédés.

1° *Par la réduction d'un oxyde par le charbon et par ydrogène*, on obtient les métaux suivants : *potassium, dium, titane, chrôme, cobalt, nickel, fer, manganèse, nc, cadmium, étain, tungstène, molybdène, antimoine, smuth, plomb, cuivre, osmium.*

2° *Par la réduction d'un chlorure, d'un chloride ou un fluoride, par le potassium ou par le sodium, avec rmation de chlorure ou de fluorure potassique et sodie soluble dans l'eau*, on obtient le *bore*, le *silicium*, *magnésium*, le *zirconium*, le *thorium*, le *tantale*, l'*alunium*, le *glucinium*, l'*yttrium*, le *cérium*, l'*urane*, rps insolubles et n'attaquant point l'eau à la tempéture ordinaire.

3° *Par la décomposition au moyen de la chaleur avec sans le concours de l'ammoniaque, d'un chloro-sel à se ammonique* (sel double à base d'ammoniaque), l'on tient le *titane*, le *chrôme*, le *palladium*, le *platine*, *idium*, le *rhodium*.

4° *Par la décomposition d'un sulfure par le fer*, on tient le *plomb*, l'*antimoine*, le *mercure*.

5° *Par la décomposition d'un composé oxydé par le chlorure ammonique*, on obtient le *sélénium* et le *tellure*.

6° *Par la décomposition, sous l'influence de l'eau, d'un sel par un métal ou par un autre sel*, on obtient l'*argent*, l'*osmium*, le *cuivre*, le *palladium*, et l'*or très-divisé*.

7° *Par la décomposition, au moyen de la pile, d'un oxyde ou même d'un sel*, le plus grand nombre des métaux peuvent être obtenus; cependant ce dernier procédé ne s'applique qu'à la préparation du *lithium*, du *baryum*, du *strontium* et du *calcium*, métaux qu'on ne peut obtenir par aucun autre procédé.

Tous les corps simples, même ceux qu'on extrait dans les arts, s'obtiennent par des procédés qui, au fond, rentrent dans l'une ou l'autre des règles établies plus haut. Si les traitements suivis dans les arts sont ordinairement plus compliqués, cela tient à ce que l'on est souvent dans le cas de faire subir aux minerais des opérations purement mécaniques, en vue de les rendre plus riches, ou des traitements chimiques qui précèdent le déplacement des corps que l'on veut obtenir. C'est ainsi qu'étant presque toujours dans le cas de traiter des sulfures, on grille ceux-ci en présence de l'acide silicique, pour les transformer en oxydes, en sulfates ou en silicates, que l'on détruit ensuite. Si l'on traite un composé binaire quelconque du second ordre, on ajoute alors, ou une base puissante, afin de déplacer celle que l'on veut réduire; exemple le silicate plombique, auquel on ajoute de l'oxyde calcique; ou bien un acide, pour s'emparer de la base, lorsque c'est le composé faisant fonction de corps (—) que l'on veut réduire.

367. Les *oxydes* et les *suroxydes* se préparent :

1° *Par l'oxydation directe d'un métal par l'oxygène libre*. L'oxygène étant pur ou pris dans l'air, on obtient

nsi : les oxydes *potassique*, *sodique*, *zincique*, *stan-que*, *antimonique*, *bismuthique*, *cuivreux*, *cuivrique*, *rcurique*, *et les suroxydes potassique et sodique* (RS).

2° *Par l'oxydation directe d'un oxyde anhydre et quel-efois hydraté par l'oxygène libre.* D'après cette règle, prépare les *suroxydes barytique* et *plombeux*, en auffant l'oxyde *barytique* en présence de l'oxygène c, et *l'oxyde plombique* au contact de l'air; enfin les *roxydes potassique* et *sodique* en chauffant à l'air les ydrates potassique et sodique (RS).

3° *Par l'oxydation d'un sulfure, d'un arséniure, au ntact de l'air.* En grillant le sulfure cuivrique au con-ct de l'air, on obtient l'oxyde cuivrique et les *oxydes baltique* et *niccolique* (RS).

En grillant les arséniures, ce procédé ne fournit point oxyde pur : aussi n'est-ce qu'en grand qu'on en fait sage.

4° *Par l'oxydation d'un métal par l'eau et par l'oxyde rcurique.* On obtient le *ferrate ferreux*, par l'oxyda-on du fer au moyen de la vapeur d'eau; l'*oxyde stan-ique*, par l'oxydation de l'étain au moyen de l'oxyde ercurique. L'eau peut être employée comme oxydant ns tous les cas où elle est décomposée par un métal, quand l'oxyde ne se combine point avec l'eau. L'oxyde ercurique peut être substitué à l'oxygène dans toutes s circonstances où la combinaison directe a lieu (RS).

5° *Par l'oxydation d'un oxyde hydraté par l'eau oxy-née.* Celle-ci abandonnant la moitié de son oxygène oxyde, en le faisant passer à l'état de *suroxyde*, passe e-même à l'état d'eau; c'est ainsi que se prépa-nt, savoir (RS) :

suroxyde strontique	par l'oxydation de	l'hydrate	strontique;
— calcique	—	—	calcique;
— zincique	—	—	zincique;
— cuivrique	—	—	cuivrique.

6° *Par l'oxydation d'un oxyde par l'acide chloreux ou d'un sel par un chlorite* (RS). Ainsi se préparent le *suroxyde plombique*, par l'oxydation de l'oxyde plombique, en combinaison dans un sel soluble au moyen du chlorite calcique (chlorure de chaux); le *suroxyde bismuthique* par l'acide chloreux et l'oxyde bismuthique.

7° *Par la décomposition de la chaleur au moyen d'un composé oxydé plus élevé que celui que l'on veut obtenir.* Ce pourra être un oxyde, un suroxyde ou un acide; ce dernier sera libre ou en combinaison à l'état salin (RA).

En calcinant les composés oxydés ci-après, on obtient : de l'oxyde uranique, l'*oxyde uraneux;* du suroxyde manganique, l'*oxyde manganoso-manganique;* du bi-chrômate potassique, de l'*oxyde chrômique* accompagné de chrômate potassique; et enfin, en calcinant le chrômate mercurique, on obtient de l'*oxyde chrômique*, du mercure et de l'oxygène (§ 188).

8° *Par la décomposition, à l'aide de la chaleur, d'un sel dont l'acide est volatil ou décomposable par la chaleur en des éléments gazéifiables*, ceux-ci étant sans action sur l'oxyde que l'on veut obtenir. Indépendamment de la décomposition que la chaleur fait éprouver quelquefois à un oxyde, il peut, par l'action de l'oxygène de l'acide, passer à un degré supérieur d'oxydation. Par la calcination d'*un carbonate* ou d'*un hydrate*, l'on obtient les *oxydes calcique, magnésique, glucinique* et *zincique*. Par la calcination d'*un nitrate*, l'on obtient les oxydes *barytique, strontique, uranique* ou *uraneux, ferrique, zincique, cadmique, bismuthique, cuivrique, plombique* et *mercurique*. Par la décomposition d'*un sulfate*, l'on obtient : les *oxydes aluminique* et *cuivrique;* et l'*oxyde ferrique*, par la décomposition du sulfate ferreux ou ferrique.

La règle la plus générale que l'on puisse suivre pour e procurer un oxyde, est certainement celle où l'on lécompose un *carbonate*, un *hydrate*, un *sulfate* et un *itrate* par la chaleur, car tous les carbonates et les ıydrates, excepté quatre; tous les nitrates et le plus grand nombre des sulfates, sont décomposés, par cet gent, en un oxyde qui reste pour résidu, à moins que cet oxyde ne soit lui-même décomposé par la chaleur ou qu'il ne passe à un degré supérieur d'oxydation; néanmoins cette règle n'est appliquée qu'aux différents exemples désignés ci-dessus, et cela, 1° parce que les nitrates ne cristallisent pas également bien et qu'en conséquence on ne les obtient pas tous au degré de pureté qu'ils doivent avoir pour produire un oxyde pur; 2° parce que les carbonates et les hydrates étant des produits résultant de doubles décompositions en présence d'un sel soluble, il est rare qu'on les obtienne assez purs pour pouvoir s'en servir dans des recherches de précision; 3° et enfin parce que les sulfates sont d'une décomposition bien plus difficile que les nitrates; et que les oxydes qu'on en retire sont très-denses. Voy. *Action de la chaleur sur les sels* (§ 164).

9° *Décomposition, par la chaleur au contact de l'air, d'un sel dont l'acide d'origine organique est formé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène.*

Toutes les fois que l'emploi d'un acide organique permet de séparer facilement un oxyde à l'état de pureté, on peut former sa combinaison saline, que l'on calcine ensuite au contact de l'air, et l'on a toujours l'oxyde pour résidu, à moins qu'il ne soit décomposable par la chaleur, ou qu'il ne passe à un degré supérieur d'oxydation, ou bien enfin que son carbonate ne puisse exister à une haute température sans se décomposer; c'est ainsi qu'en calcinant les *oxalates*

cérique, cobaltique, niccolique et zincique, on obtient des oxydes pour résidu (RA).

10° *Décomposition d'un sel soluble par l'action déplaçante des oxydes calcique, magnésique, barytique, sodique, potassique et ammonique.*

Les trois premiers ne sont que rarement employés, tandis que les trois derniers le sont fréquemment. Deux cas généraux peuvent se présenter : *a. L'oxyde déplacé est insoluble, et l'oxyde déplaçant forme avec l'acide un sel soluble;* on obient ainsi tous les *oxydes insolubles* en opérant la décomposition des nitrates de la plupart des chlorures et d'un grand nombre de sulfates; il n'y a d'exception que lorsque l'oxyde déplacé réagit sur l'oxyde déplaçant et forme avec lui une combinaison (§ 225). C'est par cette raison qu'on ne peut isoler par l'oxyde ammonique les oxydes cobaltique, niccolique, zincique, cuivrique et argentique; ces derniers, une fois mis en liberté, se redissolvent dans l'oxyde ammonique, tandis qu'insolubles dans les oxydes potassique et sodique, ces mêmes oxydes sont insolubles par ces deux bases. C'est par une cause du même genre qu'on ne peut obtenir les oxydes *glucinique et aluminique*, en employant les oxydes potassique et sodique, parce que ces bases redissolvent les oxydes qu'ils avaient d'abord déplacés; les oxydes glucinique et aluminique peuvent au contraire être obtenus par l'oxyde ammonique qui ne les dissout pas. Ce sont ces phénomènes particuliers qui font que l'on emploie tantôt l'oxyde potassique, tantôt l'oxyde sodique ou l'oxyde ammonique pour le déplacement des oxydes insolubles. *b. L'oxyde déplacé est soluble dans l'eau, et l'oxyde déplaçant forme, avec l'acide du sel, un composé insoluble.* En décomposant les carbonates potassique et sodique par l'oxyde calcique, on obtient les oxydes ou plutôt les hydrates potassique et sodique.

|1° *Décomposition d'un sulfure soluble par l'hydrate rique ou par l'oxyde cuivrique.*

)n obtient ainsi très-facilement l'oxyde *barytique* faisant bouillir le sulfure barytique avec de l'oxyde rique ou de l'hydrate ferrique.

Acides.

68. 1° *Combinaison directe d'un corps simple avec ygène pur ou mélangé dans l'air.*

)n obtient ainsi les *acides sulfureux, sélénieux, tel-ux, phosphorique, hypo-phosphoreux, arsénieux et)onique* (RS).

° *Combinaison indirecte au moyen de l'oxygène de ı, l'hydrogène étant enlevé par un troisième corps.*

)e la décomposition d'un chloride, d'un fluoride et ı brômide, on obtient : l'*acide phosphoreux* par la omposition du chloride phosphoreux au moyen 'eau; l'*acide antimonique* par la décomposition du ride antimonique; l'*acide iodique* par celle du ride iodique; l'*acide chrômique* par celle du fluoride.

° *Oxydation d'un métal, d'un oxyde, ou d'un sulfide l'acide nitrique.* L'on obtient ainsi : L'acide anti-ıieux par l'oxydation de l'antimoine au moyen de de nitrique;

'acide arsénique par celle de l'acide arsénieux;

'acide arsénieux par celle du phosphore;

'acide tellureux par celle du tellure;

'acide molybdique par celle du sulfure molybdique.

° *Décomposition, par la chaleur, d'un sel dont l'acide usceptible d'être volatilisé sans éprouver de décompo-ɔn.* On obtient ainsi : L'acide carbonique, par la omposition du carbonate calcique; l'acide acétique, celle de l'acétate cuivrique;

L'acide sulfurique de Saxe, par celle du sulfate ferrique.

4° *Décomposition par la chaleur d'un sel ammonique dont l'acide est fixe et indécomposable par l'hydrogène, lequel, s'il est réduit, est susceptible de reprendre l'oxygène de l'air.* La décomposition du phosphate ammonique produit de l'acide phosphorique; celle du tungstate ammonique s'opérant au contact de l'air, laisse pour résidu de l'acide tungstique.

9° *Décomposition d'un sel par l'action déplaçante d'un acide. a.* L'acide déplacé est *volatil* à la température ordinaire ou à l'aide d'une élévation de température; *b. insoluble; c. soluble.*

a. C'est par la décomposition des nitrates sodique et potassique par l'acide sulfurique, qu'on obtient l'acide nitrique; c'est en décomposant l'acide sulfurique par les acétates potassique et sodique que l'on peut se procurer l'acide acétique; c'est par la décomposition du carbonate calcique et quelquefois du bi-carbonate potassique, par l'acide sulfurique, ou par le chloride hydrique, que l'on obtient l'acide carbonique. En décomposant les butyrates, caprates potassique ou sodique, par l'acide tartrique, on se procure les acides gras, volatils, tels que les acides *butyrique, caprique* et *caproïque;* enfin, par la décomposition de l'hyper-chlorate potassique, on obtient l'acide hyper-chlorique. *b. L'acide déplacé est insoluble ou peu soluble dans l'eau.* Le borate sodique, traité par l'acide sulfurique, produit de l'acide borique peu soluble qui se précipite. Un tungstate, ou un silicate quelconque, dont la base forme un composé soluble avec l'acide nitrique, donne toujours de l'acide tungstique ou de l'acide silicique pour résidu, pourvu que la liqueur ait été évaporée à siccité. Cette observation s'applique surtout au dernier acide, car tant que l'acide

ique n'est point déshydraté, il est en partie soluble. molybdate plombique, traité par l'acide nitrique, rnit de l'acide molybdique. Tous les acides gras d'ori- e organique qui sont insolubles s'obtiennent par un océdé du même genre. *c. L'acide déplacé est soluble ns l'eau, et l'acide déplaçant forme, avec la base du , un composé insoluble.* Toutes les fois qu'on a un sel nt l'acide est soluble dans l'eau, et que la base est nprise dans l'un des cinq oxydes suivants (oxydes ytique, plombique, potassique, argentique et cal- ue), on parvient très-facilement à isoler l'acide. Si st un sel barytique, on le traite par l'acide sulfuri- e, qui forme du sulfate insoluble, et l'acide déplacé te en dissolution dans l'eau. Ainsi se préparent les des phosphorique, arsénique, chrômique, mangani- e, vanadique et hypo-sulfurique. Si c'est un sel mbique, deux moyens peuvent être employés pour ler l'acide et conduisent à un succès égal, du moins ns un grand nombre de cas; l'un consiste à décom- ser le sel plombique par l'acide sulfurique, l'autre opérer aussi une décomposition de ce même sel mbique, mais par le sulfide hydrique: ce dernier océdé est toujours employé avec beaucoup de suc- dans tous les cas où le sulfide hydrique n'exerce au- ne action sur l'acide déplacé. Par le même procédé on procure les acides *phosphorique*, *oxalique*, *malique*, *mique* et un grand nombre d'autres acides d'origine ganique. Quand il s'agit d'un sel potassique, on dirige ns une dissolution de ce sel un courant de fluoride cique; il se produit alors du fluo-silicate potassique n soluble qui se précipite; et l'acide ainsi déplacé te en dissolution. Par ce dernier procédé on se pro- re particulièrement les acides chlorique, chrômique manganique. Si l'on opère sur un sel argentique, on

le traite par le chloride hydrique qui donne naissance à du chlorure argentique insoluble. Ce procédé est le plus général et le plus certain pour extraire les acides solubles dans l'eau, parce qu'on peut très-aisément connaître la quantité d'acide nécessaire à la précipitation de l'oxyde argentique, et l'on n'a pas à craindre l'action du chloride hydrique en excès sur l'acide déplacé. Enfin, la décomposition des tartrate et citrate calcique par l'acide sulfurique, fournit les acides *tartrique* et *citrique*.

Composés sulfurés.

369. 1° *Sulfuration directe d'un corps simple par le soufre ou par le sulfure mercurique.* Ainsi se préparent les sulfides carbonique, borique, silicique, arsénieux, phosphoreux et phosphorique; les sulfures zirconique, thorique, aluminique, glucinique, cérique, yttrique, zincique, plombique, cuivrique, argentique et stannique.

2° *Sulfuration d'un corps simple par un mélange de soufre et de carbonate potassique et sodique.* C'est de cette manière que l'on obtient les sulfides *manganique, tungstique, molybdique, osmique,* ainsi que les *sulfures aurique, iridique, irideux, platinique, palladique, niccolique* et *cobaltique.*

3° *Sulfuration d'un oxyde, d'un carbonate ou d'un sulfate au moyen du soufre.* Par ce procédé l'on obtient un grand nombre de sulfures; on n'en peut excepter que ceux dont les oxydes sont irréductibles par le soufre (§ 239), ainsi que les sulfures qui ne peuvent exister sous l'influence d'une température élevée (§ 196); néanmoins, comme par cette méthode il est difficile d'avoir des sulfures exempts de sulfates, on en fait ra-

ement l'application. C'est par elle qu'on prépare le polysulfure *potassique* (foie de soufre).

4° *Sulfuration d'un oxyde, d'un hydrate, d'un carbonate, d'un sulfate, par le sulfide hydrique et le sulfide carbonique.* Tous les oxydes réductibles par le charbon et l'hydrogène (§ 254) sont sulfurés par les sulfides hydrique et carbonique, lesquels, par le carbone ou par l'hydrogène qu'ils renferment, s'emparent de l'oxygène de l'oxyde, qu'il soit libre, hydraté ou carbonaté. Le soufre s'unit alors au métal. Par ce procédé l'on obtient toujours un sulfure correspondant à l'oxyde, excepté dans le cas où le sulfure peut s'unir avec le sulfide (§ 279), ou bien encore quand l'on opère la réduction d'un sulfate, car alors le soufre de l'acide sulfurique s'ajoute à celui du sulfide, et il en résulte un composé sulfuré plus élevé. On obtient surtout les sulfures *titanique, chrômique, manganeux, vanadique,* et les *polysulfures potassique* et *sodique.*

6° *Décomposition d'un sel par le sulfide hydrique ou bien par le sulfide potassique.* Tous les oxydes réduits par le sulfide hydrique en présence d'un acide, donnent naissance à de l'eau et à un sulfure correspondant à l'oxyde[1]; de même aussi toutes les dissolutions salines précipitées par le sulfure potassique à l'état de sulfure, permettent de préparer un sulfure, en mettant une de ces dissolutions en contact avec une dissolution de sulfure potassique, sodique ou ammonique (§ 283). C'est par ce procédé que l'on obtient généralement les sulfures les mieux définis : aussi l'emploie-t-on toutes les fois que le corps s'y prête et que l'on a intérêt à avoir un sulfure avec une composition déterminée.

7° *Décomposition d'un sulfate par le carbone ou par*

[1] Voy. tableau, p. 456.

l'hydrogène. En enlevant l'oxygène d'un sulfate il reste du soufre, et un métal en quantité proportionnelle à celle de l'oxygène de l'oxyde. Ce procédé de *réduction* semble pouvoir s'appliquer à la préparation d'un grand nombre de sulfures, puisqu'il n'y a que les sulfates dont les oxydes sont irréductibles par le chlore seul, qui ne puissent passer à l'état de sulfure par l'action que l'hydrogène et le carbone exercent sur les sulfates. Mais les différents modes de décomposition que peuvent éprouver les sulfates (§ 256, p. 415), s'opposent à l'application de cette règle, du moins pour un certain nombre de sulfures. On prépare facilement les sulfures *potassique*, *sodique*, *barytique*, *strontique*, *calcique* et *plombique*, par la décomposition de leurs sulfates, soit au moyen du charbon dans un creuset brasqué (p. 644), soit au moyen de l'hydrogène (fig. 28).

370. Les composés chlorurés se préparent :

1° *Par la combinaison directe d'un corps avec le chlore*, celui-ci étant gazeux, hydraté, à l'état d'eau régale, ou en combinaison avec le mercure. Les chlorides *sulfureux*, *sélénieux*, *tellureux*, *iodique*, *iodeux*, *stannique* *ferrique*, *zincique*, *niccolique*, *cadmique*, *cuivrique* et *osmique*, s'obtiennent par le chlore gazeux, et par le chlore humide, toutes les fois que l'eau ne peut pas opérer la dissociation des éléments du composé chloruré, § 281. Les chlorures *aurique* et *platinique* s'obtiennent par l'eau régale, et les chlorures *antimonique* et *stannique*, en chauffant l'antimoine et l'étain avec le chlorure mercurique.

2° *Par la combinaison d'un corps simple avec le chlore, sous l'influence du chlorure potassique ou sodique*. C'est ainsi que se préparent les chlorures *rhodico-potassique*, *iridico-potassique* et *osmico-potassique*.

3° *Par la décomposition d'un oxyde par le chlore*, ou

[redacted]

par ce dernier corps et le charbon. On peut obtenir par ce procédé un très-grand nombre de chlorures, car tous les oxydes étant réduits par le chlore et par le charbon réunis, il n'y a que les chlorures décomposables par la chaleur qui ne puissent être obtenus. Par ce procéde on se procure surtout les chlorures *magnésique, thorique, zirconique, aluminique, glucinique, cérique, yttrique, uranique, titanique, tungstique* et *molybdique,* ainsi que les chlorides *borique et silicique.*

4° *Par la chloruration d'un métal, d'un sulfure ou d'un arséniure au moyen du chloride hydrique, lequel se décompose en abandonnant l'hydrogène qui devient libre ou se combine avec le soufre ou l'arsenic.* C'est par ce procédé que s'obtiennent les chlorures *stanneux, ferreux, zincique, antimonique, barytique et strontique.*

5° *Par la décomposition d'un oxyde, d'un hydrate, d'un carbonate, par le chloride hydrique.* On peut se procurer par ce procédé : 1° tous les chlorures anhydres dont les dissolutions aqueuses peuvent être évaporées sans éprouver de décomposition; 2° tous les chlorures, solubles ou non.

6° *Par la double decomposition sous l'influence de la chaleur d'un chlorure par un sulfate.* On obtient le *chlorure mercurique,* par la double décomposition du chlorure sodique, ou du sulfate mercurique (§ 285). Les *chlorures barytique* et *strontique* par la double décomposition du chlorure calcique et du sulfate barytique. Le *chlorure zincique* par la double décomposition du sulfate zincique et du chlorure sodique.

7° *Par le chlorure sodique, avec un composé oxyde et l'acide sulfurique.* Le *chloride oxy-chromique*, s'obtient par un mélange de chlorure sodique, de bi-chromate potassique et d'acide sulfurique (p. 485). Le *chloride arsénieux* par un mélange d'acide arsénieux, de chlo-

rure sodique et d'acide sulfurique (appareil, fig. 42, p. 676).

371. Les *phosphures* et *arséniures* s'obtiennent :

1° *Par la combinaison directe de l'arsenic ou du phosphore avec un autre corps simple.* Exemple, les phosphures et arséniures *potassique, sodique, ferreux, zincique, stannique, bismuthique* (appareil, p. 649, fig. 17).

2° *Par la décomposition de l'arséniure et du phosphure hydrique, par un métal, par un oxyde, par un hydrate ou un carbonate; enfin par un composé salin, pourvu que l'oxyde soit réductible en présence de l'eau, sous l'influence même d'un acide.* Ainsi se préparent les phosphures et les arséniures *plombique et bismuthique.*

3° *Par la décomposition d'un oxyde par le phosphore et l'arsenic.* Dans ce cas il y a toujours formation de phosphate et de phosphure, d'arséniate et d'arséniure. Les phosphures barytique, calcique, strontique et magnésique s'obtiennent par ce procédé.

4° *Par la réduction d'un arséniate, du phosphate, du bi-phosphate calcique, par le charbon en présence d'un métal,* on prépare ainsi un grand nombre d'arséniures et de phosphures.

372. Les composés *hydrogénés* s'obtiennent :

1° *Par la combinaison directe de l'hydrogène.* On ne prépare guère de composé d'après cette règle. Cependant on pourrait s'en servir au besoin pour obtenir *de l'eau et du chloride hydrique.*

2° *Par la combinaison indirecte de l'hydrogène.* Lorsque l'on veut unir un corps A avec l'hydrogène, on le combine soit avec le potassium, le sodium, le baryum, le calcium, le fer, l'étain, soit enfin avec le phosphore : la combinaison qui en résulte étant soumise à l'action de l'eau avec ou sans le concours d'un acide; à celle du chloride ou du sulfide hydrique, on obtient constamment

un composé hydrogéné. Quand on fait réagir l'eau, il faut examiner si les deux composés qui résultent de la dissociation des éléments de l'eau, sont *deux bases* ou *deux acides*, ou bien une *base* et un *acide*; dans les deux premiers cas on arrive immédiatement au composé hydrogéné; dans le dernier ce n'est que par le concours d'un acide.

a. Cas où il se forme deux bases. Au moyen des phosphures, arséniures, nitrures *potassique* ou *sodique* en contact avec l'eau, on peut se procurer facilement de l'*arséniure*, du *phosphure* et au besoin du *nitrure* hydrique.

b. Cas où il se forme deux acides. Le brômide et l'iodide phosphoreux et phosphorique en contact avec l'eau donnent naissance à de l'*iodide* ou à du *brômide hydrique*, composés gazeux qui se séparent facilement de l'oxacyde qui se produit par la fixation de l'oxygène de l'eau sur le phosphore.

c. Cas où il se forme un acide et une base. On est obligé de faire intervenir le concours d'un acide pour saturer la base qui s'est formée. En opérant la décomposition de l'eau par l'acide sulfurique en présence du chlorure potassique ou sodique, du cyanure potassique, du fluorure calcique, des sulfures calcique et ferreux, du tellurure ou du séléniure potassique, on obtient des sulfates potassique, sodique, calcique et ferreux, et il se dégage du *chloride*, du *cyanide*, du *fluoride*, du *sulfide*, du *sélénide* ou du *telluride hydrique*. Si au lieu d'eau l'on emploie le chloride ou le sulfide hydrique, l'on obtient les composés hydrogénés suivants: L'*arséniure hydrique*, en traitant l'arséniure zincique par le chloride hydrique. Le *cyanide hydrique*, en traitant le cyanure mercurique par le *choride hydrique*, ou le même cyanure par le *sulfide hydrique*. Le *sulfide hydrique*, en trai-

tant le sulfure antimonique par le chloride hydrique.

Les règles que l'on suit pour la préparation des sulfures étant applicables à la préparation des séléniures et des tellurures; celles que nous avons décrites (§ 369), pour la préparation des chlorures, pouvant aussi être employées à la préparation des fluorures, des brômures et des iodures, nous avons cru pouvoir nous dispenser de donner des règles particulières pour ces différents composés. Quant aux carbures, nous n'avons rien à en dire, car ce sont des combinaisons qui pour la plupart se forment durant l'acte de la vie des végétaux et des animaux. Il ne nous reste donc plus à retracer ici que les règles d'après lesquelles on prépare *les sels*, composés *binaires du second ordre*.

Règles de préparation des sels.

373. Tous les oxydes s'unissant directement avec les acides, il semblerait qu'il ne doit y avoir qu'une seule et unique règle pour la préparation des sels, consistant à combiner purement et simplement l'acide avec la base. Cependant, d'après ce que nous avons dit (§ 321) on a pu voir qu'il existe une foule de procédés par lesquels on forme les composés salins; de ce nombre il en est qui permettent d'obtenir tous les sels, tandis que d'autres ne sont applicables qu'à la préparation de quelques sels seulement. Nous désignerons les premiers par Rg, et les seconds par Rp.

1° *Par la combinaison directe de l'acide avec l'oxyde libre ou à l'état de carbonate ou d'hydrate*, Rg. Cette règle, la plus simple, la plus directe et la plus générale que l'on puisse appliquer à la préparation des sels, n'est cependant mise en pratique que dans un nombre de cas assez limité, et cela parce que l'on n'a, comme matière pre-

nière, qu'une petite quantité d'oxydes, de carbonates t d'acides, en sorte qu'elle n'est employée que dans es cas obligés. Par cette règle se préparent les sulfates olubles, dont les oxydes et les carbonates figurent au nombre des matières premières; exemples, les *sulfates lithique, magnésique, aluminique, glucinique, uranique, cobaltique* et *niccolique;* les *hypo-sulfates calcique, plombique, mercurique* et *mercureux;* les *sulfites solubles*, c'est-à-dire ceux à base *potassique, sodique,* et *ammonique;* les *séléniates solubles* (§ 135); les *tellurates solubles;* tous les chlorates, le chlorate potassique excepté; les *iodates sodique* et *lithique;* les *phosphates potassique et sodique;* les *hypo-phosphites, barytique, calcique, plombique, argentique et mercurique;* les *arsénites*, quelquefois aussi les *arséniates solubles* (§§ 141 et 142); les *nitrates barytique, strontique, calcique, magnésique, glucinique, aluminique, uranique, chrômique, manganeux, niccolique, cobaltique, cadmique* et *plombique;* les *borates potassique, sodique* et *ammonique;* les *silicates potassique* et *sodique*. Sous l'influence de l'*eau* ou du *feu:* tous les *silicates* dont l'oxyde et le carbonate figurent au rang des matières premières; les *molybdates, tungstates, chrômates, vanadates, columbates solubles* (§§ 148 et 150); les *oxalates potassique et sodique,* l'*acétate* et le *formiate plombique,* l'*acétate mercurique;* la plupart des sels formés par les acides organiques qui ont pour base, les oxydes *potassique, sodique* ou *ammonique;* les sels formés par une base d'origine organique, si celle-ci doit être mise en combinaison avec les acides sulfurique, nitrique, acétique, chlorique, formique, etc.

2° *Par un acide et un métal,* Rp, ce dernier s'oxydant:

a. Aux dépens de l'oxygène de l'air. L'on obtient ainsi les acétates ferrique, cuivrique et plombique, les carbo-

nates cuivrique et plombique; enfin le silicate plombique (Th, § 96).

b. Aux dépens d'une portion de l'oxygène de l'acide. Ainsi se préparent les nitrates *zincique*, *ferrique*, *niccolique*, *cadmique*, *stanneux*, *plombique*, *cuivrique*, *mercurique* et *mercureux*, *bismuthique*, *palladique* et *argentique*, les sulfates *mercurique* et *mercureux*, *cuivrique*, *argentique*, *bismuthique* et *plombique* (Th, § 265).

c. Aux dépens de l'oxygène de l'eau. Les sulfates *zincique*, *ferreux* et *cadmique*.

3° *Par un acide et un suroxyde*, Rp, celui-ci perd une portion de son oxygène qui se dégage ou se combine avec l'acide pour le faire passer à un degré supérieur d'oxydation. On prépare le sulfate manganeux en traitant le suroxyde manganique par l'acide sulfurique, parce qu'il y a dégagement d'oxygène. On obtient au contraire l'hypo-sulfate manganeux, en traitant le même suroxyde par l'acide sulfureux (p. 332).

4° *Par l'oxydation d'un composé binaire du premier ordre non oxydé*, Rp. On prépare les sulfates *ferreux*, *cuivrique*, *zincique*, *cobaltique*, *plombique* et *bismuthique*, en oxydant au contact de l'air les sulfures ferreux, cuivrique, zincique, cobaltique, plombique et bismuthique; les hypo-sulfites *barytique*, *strontique* et *calcique*, en exposant au contact de l'air les *dissolutions de sulfures barytique*, *strontique* et *calcique*.

5° *En chauffant deux composés au contact de l'air, l'un faisant fonction de base puissante, et l'autre étant susceptible de passer à un degré supérieur d'oxydation* Rp. L'*oxyde manganeux ou manganique*, et le *suroxyde manganique*, chauffés en présence des oxydes potassique et sodique, se transforment en manganate et en hypermanganate potassique. L'oxyde chrômique,

uffé avec de l'oxyde potassique, absorbe l'oxygène e transforme en *chrômate potassique.*

6° *En faisant réagir les métalloïdes en présence de u sur des bases salifiables puissantes, telles que les des potassique, sodique, barytique, calcique, argente et mercurique*, Rp. C'est ainsi qu'en faisant réagir une dissolution de l'un des oxydes désignés ci-des, le chlore, le brôme, l'iode ou le soufre (§§ 237 et 5), on se procure les *chlorates*, les *iodates* et les *bromtes*, les *chlorites* ou *hypo-chlorites*, les *hypo-sulfites*, *hypo-phoshpate potassique, sodique, calcique* et *baryue.*

7° *En décomposant un composé binaire non oxydé en sence d'un oxacide, soit par l'oxygène de l'eau, t par l'oxygène* libre *qui peut être absorbé*, Rp. Les fures barytique et strontique traités par l'eau et un de, donnent naissance à *un sel barytique*, en même ps qu'il se dégage du sulfide hydrique; ainsi se prérent les nitrates *barytique* et *strontique.* Le sulfure reux, traité par l'eau et l'acide sulfurique, produit sulfate *ferreux* et du sulfide hydrique. En traitant r l'acide sulfurique les chlorures potassique et soue, on obtient les *sulfates sodique* et *potassique.* L'on procure le bi-carbonate sodique en traitant le sulfure lique par l'acide carbonique. Le sulfure plombique auffé en présence de l'air et de l'acide silicique, se nsforme en gaz sulfureux et en silicate plombique.

8° *En chauffant avec du nitrate potassique ou soue un métal, un oxyde, ou un suroxyde pouvant ser à l'état d'acide par une oxydation ultérieure*, Rp. nitrate potassique mélangé et calciné avec du tarte potassique, donne pour résidu du carbonate. Les rates potassique et sodique calcinés avec de l'arsenic de l'acide arsénieux, fournissent les *arséniates* potas-

sique et sodique. Le nitrate potassique calciné avec le soufre produit du sulfate potassique. Ce même nitrate calciné avec de l'antimoine, produit de l'*antimoniate potassique*, avec de l'oxyde chrômique du *chrômate potassique*, avec du tungstène du *tungstate potassique*, avec du molybdène du *molybdate potassique*, avec du vanadium du *vanadate potassique*. Le nitrate sodique peut être substitué au nitrate potassique, et l'on obtient des sels correspondants qui ont pour base l'oxyde sodique.

9° *Par la décomposition d'un sel, dont l'acide est volatil ou destructible par la chaleur ou par l'action de l'oxygène, au moyen d'un acide plus fixe*, Rp. Tous les nitrates peuvent servir à la préparation des sulfates, car il suffit de les chauffer avec de l'acide sulfurique pour en expulser tout l'acide nitrique qui est volatil, et par une élevation convenable de température, on expulse aussi l'excès d'acide sulfurique qui a pu être employé. Les acétates peuvent également servir à la préparation des sulfates et des nitrates. L'arsénite cuivrique s'obtient en décomposant l'acétate cuivrique par l'acide arsénieux. Le silicate sodique s'obtient en décomposant les sulfates sodique en présence de l'acide silicique.

10° *Par la décomposition d'un sel, à l'aide d'un métal, d'un oxyde ou d'un carbonate*, Rp. Le *sulfate cuivrique* s'obtient en décomposant au moyen du cuivre le sulfate argentique. Le sulfate aluminique est le produit de la décomposition du sulfate ferrique au moyen de l'oxyde aluminique. Le bi-phosphate calcique, traité par le carbonate potassique, sodique ou ammonique, se transforme en phosphate sodique ou potassique. Tous les sels potassique et sodique peuvent être obtenus par la décomposition d'un sel quelconque au moyen du carbonate sodique ou potassique.

11° *Par la double décomposition de deux sels*, Rg.

a. Le sel que l'on veut obtenir est insoluble. Tous les sels insolubles s'obtiennent par l'application de cette règle: aussi les sulfates, les séléniates, les tellurates, les phosphates, les arséniates, les arsénites, les borates, les silicates, les carbonates, les chrômates, les vanadates, les tungstates, les molybdates insolubles (§ 131 à 151), se préparent en prenant un de ces sels à base potassique, sodique ou ammonique, que l'on met en contact avec un sel soluble, dont on veut faire avec la base un sel insoluble. Le phosphate sodique, en contact avec du nitrate plombique, se transforme en phosphate plombique insoluble. Le borate sodique, en contact avec du sulfate cuivrique, se transforme en borate cuivrique insoluble et en sulfate sodique soluble. Le chrômate potassique, en contact avec le nitrate argentique, se transforme en chrômate argentique insoluble et en nitrate potassique soluble. Le phosphate sodique, en contact avec du nitrate mercurique, passe à l'état de phosphate mercurique insoluble, et de nitrate sodique soluble.

b. Le sel que l'on veut obtenir est soluble. Cette marche n'est pas moins générale que celle que l'on suit dans le cas précédent, et en outre elle donne des produits plus purs. Toutes les fois que l'on veut combiner un acide x avec une base y, de manière à former un sel (x acide et y base) on met l'acide x en combinaison avec l'oxyde plombique, barytique ou argentique, puis la base y est mise en combinaison avec l'acide sulfurique ou avec le chloride hydrique. Cela fait, on met les deux sels en présence, et l'on obtient toujours, par leur contact, le sel $x + y$, car avec les sels barytique et plombique, il se produit un sulfate plombique ou barytique insoluble, comme aussi lors-

que la combinaison $y + H^2 Cl^2$ est en contact avec $x + Ag O$, il y a toujours formation de chlorure argentique insoluble et $y + x$ reste en dissolution.

Par l'acétate, le formiate plombique et un sulfate soluble quelconque, on peut obtenir tous les formiates et acétates solubles. Par l'hypo-phosphite, l'hypo-sulfite, l'hypo-sulfate barytique et un sulfate soluble quelconque, on peut produire tous les hypo-phosphites, les hypo-sulfites, et les hypo-sulfates correspondant aux sulfates employés. Au moyen du chlorate argentique et d'un chlorure soluble, on obtient tous les chlorates, parce qu'il se forme dans ces circonstances, du chlorure argentique insoluble, et un chlorate soluble. Les sels potassique, sodique, barytique, strontique et calcique, dont les sulfures sont solubles peuvent s'obtenir en faisant réagir ces derniers sur un sel soluble ou insoluble, dont la base est précipitée à l'état de sulfure, par les sulfures potassique et sodique (tableau, p. 473).

Il n'est point de sels qui ne puissent être obtenus au moyen de cette règle, de laquelle le chimiste tire un très grand parti pour opérer les combinaisons organiques

CHAPITRE XVII.

ANALYSE.

374. L'analyse chimique doit comprendre l'étude des caractères différentiels de tous les corps, caractères au moyen desquels on peut reconnaître et spécifier un corps quelconque, et même au besoin le séparer des autres corps auxquels il est quelquefois combiné ou mélangé. L'analyse est *qualitative* ou *quantitative*. Dans le premier cas, on a principalement pour objet de bien faire ressortir les caractères qui servent à distinguer tel corps d'avec tel autre, examen dans lequel on se contente souvent d'établir le nombre et la nature des corps simples qui se trouvent réunis, tandis que d'autres fois au contraire, on cherche à établir l'ordre de combinaison dans lequel les corps sont engagés. Dans le second cas, le nombre et la nature des éléments simples et composés d'une combinaison nous étant connus par l'analyse qualitative, nous n'avons plus qu'à rechercher des méthodes exactes pour établir les quantités rigoureuses de chacun des corps. Enfin, en raison de la spécialité des opérations que l'on suit, on établit de nouvelles distinctions dans les modes d'analyse; aussi l'on dit: *analyse des gaz, analyse élémentaire des corps organiques, analyse des principes immédiats des végétaux* et *des animaux*. Nous ne ferons mention ici, que de celle de ces divisions, qui concerne les gaz, parce que les principes que l'on suit dans l'analyse des corps organiques sont les mêmes que ceux qui sont appliqués aux corps inorganiques.

Cette première partie de l'analyse, telle que nous l'avons définie, comprenant l'étude de tous les caractères qui servent à distinguer les corps les uns des autres, nous devons rechercher quels sont ces caractères, examiner s'ils ont tous la même valeur, et surtout s'ils sont variables ou constants.

Dans les sciences naturelles descriptives, les caractères qui servent à classer et à spécifier les corps, sont presque tous puisés dans les propriétés physiques de ces derniers. La dimension, la forme, la couleur, le nombre, l'absence ou la présence de tel ou tel organe, sont les caractères au moyen desquels on classe et différencie les corps. En chimie ces caractères sont insuffisants; en sorte qu'il faut de toute nécessité rechercher dans la manière dont se comportent les corps les uns avec les autres, des caractères d'un autre ordre. Pour beaucoup de corps, l'*éclat* est un caractère d'une certaine importance; un corps se présente-t-il avec l'éclat métallique, on peut, après en avoir frotté une certaine quantité sur le brunissoir pour s'assurer que l'éclat est constant, on peut, dis-je, en conclure avec certitude que c'est un *métal*, un *sulfure*, un *séléniure*, un *tellurure* ou un *arséniure* ayant pour base, l'*argent*, le *plomb*, le *bismuth*, le *cuivre*, l'*antimoine*, le *molybdène*, le *cobalt*, le *nickel* ou le *fer*. Un petit nombre d'oxydes et de suroxydes offrent aussi ce caractère, mais d'une manière seulement apparente, puisque soumis au brunissoir, leur éclat métallique disparaît.

La *couleur* est un caractère spécifique dont l'importance varie et devient d'autant plus grande qu'un corps est engagé dans une combinaison d'un ordre plus élevé. Cependant ce caractère ne peut pas toujours servir à distinguer les corps simples, surtout quand ils sont alliés les uns avec les autres. Ainsi, la couleur jaune du

soufre peut se confondre avec celle du sulfide arsénieux. La couleur du nickel, du zinc, du cuivre, qui à la rigueur pourrait suffire pour les distinguer de l'argent, est un caractère qui perd beaucoup de sa valeur lorsque ces corps sont réunis, car un alliage de nickel, de cuivre et de zinc, peut parfaitement bien imiter l'argent, et se confondre, avec ce métal par la couleur et par plusieurs autres propriétés. Il y a entre le *plomb* et l'*argent*, le *bismuth* et l'*antimoine*, le *platine* et le *palladium*, le *zinc* et le *cadmium*, des nuances qui ne permettent point de confondre ces métaux, pour peu que l'on ait été dans le cas de les étudier; néanmoins ces caractères ne peuvent devenir que les compléments de caractères d'un ordre plus élevé. Pour les composés oxydés binaires du premier ordre, la *couleur* devient un caractère générique d'une certaine importance aussi, car il existe un bon nombre d'oxydes incolores: exemple, les oxydes *potassique*, *sodique*, *lithique*, *barytique*, *strontique*, *calcique*, *magnésique*, *aluminique*, *glucinique*, *zincique*, *antimonique*, *cadmique*, *bismuthique* qui ne peuvent être confondus avec les oxydes colorés. Quant à ces derniers, leur couleur ne peut servir de caractère spécifique qu'autant qu'on produit avec eux les couleurs complémentaires qui sont propres à chacun d'eux. Comme presque tous les métaux en s'oxydant donnent naissance au moins à deux composés oxydés, qui n'ont jamais la même couleur, on conçoit qu'on puisse faire passer un oxyde, de la couleur qui lui est propre, à celle d'un oxyde qui lui est supérieur ou inférieur. La couleur des trois oxydes formés par le cuivre devient un caractère spécifique, complémentaire. Il en est de même de la couleur des oxydes mercureux et mercurique; de celle des suroxydes plombeux et plombique et de l'oxyde plombique.

La couleur devient un caractère bien plus constant et plus important quand il s'agit des combinaisons salines, soit que celles-ci prennent naissance sous l'influence de l'eau ou du feu. La coloration d'un sel, ne pouvant être attribuée qu'à son acide ou qu'à sa base, ou bien à l'un et à l'autre, ce caractère une fois constaté, on peut éliminer tous les sels suivants: sels *potassique, sodique, ammonique, barytique, strontique, calcique, magnésique, aluminique, glucinique, yttrique, zincique, cadmique, antimonique, bismuthique, mercurique, mercureux, plombique et argentique* qui sont incolores, à moins que les acides qui constituent ces sels ne soient l'un des suivants: acides *chrômique, vanadique, manganique,* qui forment des sels colorés même avec les bases incolores, ou bien enfin que le sel ne soit basique, car il existe certains sels *mercureux* et *plombique* qui sont colorés, lorsqu'ils sont constitués par un excès de base. Comme il importe de reconnaître si cette couleur est due à l'acide du sel ou bien à l'excès de base, il suffit, dans la première supposition, de traiter le sel par l'acide sulfureux, lequel réduit l'acide coloré, en le transformant en un nouveau sel, à base d'oxyde *chrômique, vanadique* et *manganeux.* Dans la seconde supposition, on reconnaît que la coloration est due à l'excès de base, en traitant ce sel par l'acide nitrique qui le transforme en un sel *neutre* ou *acide* incolore. Quand le sel est coloré, on peut suivant la nuance, en supposant qu'il ne renferme qu'une base colorée, et combinée avec un acide incolore, établir, à deux ou trois corps près, quelle est l'espèce de sel que l'on possède. Ainsi, par exemple, si le sel est coloré en vert, ce sera l'un des sels suivants: vert jaunâtre, *sel uraneux ;* vert foncé virant quelquefois au violet, *sel chromique ;* vert émeraude, *sel ferreux;* vert d'herbe, *sel niccolique ;* vert

olivâtre, *certains sels cuivriques*; vert variable, *sels iridiques*. Si le sel est coloré en *jaune*, ce ne pourra être qu'un sel *uranique*, *aurique* et *platinique*, ces deux derniers étant étendus d'eau; car sans cela leur nuance devient orangée. Si le sel est coloré en *jaune rougeâtre* ou *orangé*, ce ne pourra être qu'un sel *ferrique* et *platinique*. S'il est coloré en *rouge* tournant plus ou moins à l'orangé, ce ne pourra être qu'un sel *palladique*, *rhodique*, *iridique*. Si le sel est rouge *violacé*, ce sera un sel *cobaltique*, *manganeux* et *manganique*, enfin si la couleur tourne au *violet bien prononcé*, ce sera un sel *iridique* ou *chrômique*. Si le sel est coloré en *bleu*, ce sera un sel *cuivrique*, *vanadique*, *iridique* et *cobaltique concentré* et *neutre*.

Les changements que l'on peut faire éprouver à ces nuances, rendent ces caractères encore plus certains et plus propres à spécifier les corps; ainsi le changement de couleur que l'on fait subir à un sel ferrique, lequel se transforme en sel ferreux au moyen du chlorure stanneux, de l'acide sulfureux, du sulfide hydrique, en un mot des corps réducteurs, ce changement, dis-je, est un caractère précieux à constater. Les changements de couleur opérés sur les sels ferreux au moyen des agents oxydants lesquels font passer ces sels à l'état de sels ferriques; ceux que l'on peut faire éprouver aux sels uranique, qui, par les agents réducteurs, passent à l'état de sels uraneux verts, et enfin ceux qu'éprouvent les sels cuivrique bleus en devenant verts par le chloride hydrique et par certains acides, sont des propriétés qu'il est bien essentiel de constater. La *couleur* devient encore un caractère très-important, lorsqu'on forme un borate simple ou double sous l'influence du feu, car le composé qui en résulte affecte des nuances constantes. La manière dont un corps simple,

ou ses composés colorent la flamme du chalumeau est aussi un caractère fidèle qui ne peut induire en erreur qu'autant qu'on expérimente sur un mélange de deux corps qui ne colorent point de la même manière la flamme en question. Au reste rien ne prouve mieux l'importance de la couleur comme caractère, que l'heureux parti qu'a su tirer de cette propriété M. Ampère, dans son ouvrage *sur la Classification des corps.* La *saveur* est une propriété qui, dans les combinaisons salines, devient, pour quelques corps, un caractère spécifique qui n'est pas non plus sans valeur; ainsi la saveur *franchement sucrée* d'un sel, rappelle l'existence d'un sel *yttrique* et *glucinique*. Une *saveur sucrée âcre* rappelle celle d'un sel *plombique*, *niccolique* et *céreux*; une *saveur amère* rappelle un sel *magnésique*; une *saveur astringente*, rappelle les sels *aluminique* et *vanadique*; enfin, la *saveur métallique* indique les sels *cuivrique*, *mercureux*, *mercurique*, *bismuthique*, *argentique*, *aurique*, etc.

La pesanteur spécifique ne devient un caractère spécifique que pour un certain nombre de corps qui ont une densité *très-forte* ou *très-faible*. Dans les corps simples, par exemple, la densité *très-grande du platine*, de l'*or*, de l'*argent*, du *mercure* et du *plomb*, distinguent facilement ces métaux de tous les autres, et surtout du *potassium* et *du sodium*, dont la faible densité les distingue à leur tour des métaux précédents.

La propriété dont jouissent les corps solides d'être inégalement *durs*, et de pouvoir par conséquent, être rayés les uns par les autres, peut être mise à profit pour établir des groupes de corps qui ne laissent pas que de présenter quelques analogies. Jusqu'à un certain point il en est de même de la *forme cristalline*.

Le pouvoir conducteur pour la chaleur et l'électricité,

est un caractère dont on ne se sert que rarement pour spécifier des corps, puisqu'il en est qui changent de rôle suivant les circonstances où ils se trouvent.

Les *changements d'état physique* que la matière peut éprouver, sont, le plus ordinairement, des caractères génériques; quand ils sont spécifiques, c'est lorsqu'il s'agit de corps d'origine organique qui jouissent de la propriété de se décomposer ou de se fondre sous l'influence du feu, ou bien enfin de se volatiliser à un degré fixe de température. Mais ce caractère employé seul n'a qu'une valeur relative, et il ne suffit pas, comme l'ont énoncé quelques chimistes, de constater qu'un corps d'origine organique a un point constant d'ébullition pour établir son espèce, et le degré de pureté qu'il possède, car l'on trouve dans l'acétate de méthylène et dans l'éther formique deux produits bien distincts, qui ont cependant un même point d'ébullition et une même densité. L'essence de térébenthine est certainement formée de deux essences isomères, qui ont des points semblables d'ébullition, puisque par l'action du chloride hydrique sur cette essence, on parvient toujours à en séparer deux composés isomères, l'un solide et l'autre liquide. D'après cela nous pensons que ce n'est qu'avec beaucoup de circonspection qu'on peut se servir des différences que l'on observe dans les changements d'état des corps, comme moyen de les spécifier, et, qu'en pareil cas, s'écarter de la marche qui nous a été tracée dans le *Traité d'analyse organique considérée en elle-même*, serait travailler contre les intérêts de la science.

Si par *analyse* l'on entend la séparation des corps à l'aide des caractères qui les différencient les uns des autres, il est évident que les propriétés physiques que nous venons de constater, l'*éclat*, la *couleur*, la *saveur*,

la *densité*, la *forme*, la *fusibilité* et la *volatilité* qui sont communes à la plupart des corps, nous fournissent à peine les moyens de constituer quelques groupes. C'est donc [illegible]près d'autres propriétés qui sont appelées *chim*[illegible] que l'on doit parvenir à caractériser et à séparer [illegible]orps les uns des autres.

[illegible]s corps simples combinés avec un même corps, l'[illegible]ne par exemple (§§ 25 à 76), ne se comportent point semblablement : les uns se combinent directement et les au[illegible] indirectement; les uns donnent naissance à des bases, [illegible]res à des acides; par conséquent des co[illegible]s [illegible]bles [illegible] composés oxydés des différents ordres [illegible]ont [illegible]ns une circonstance déterminée, ne point [illegible] la même stabilité, ou ne point résister u[illegible]nt à l'action des corps composés, qui peuven[illegible]s oxyder s'ils sont oxydables, ou les désoxyder [illegible]so[illegible]t déjà saturés d'oxygène, en un mot, offrir [illegible] d[illegible]érences dans leur manière d'être en présence des corps avec lesquels on les met en contact. En plaçant les corps dans des circonstances favorables à la réalisation de ces différences de stabilité, le chimiste a toujours en vue de mettre en liberté, 1° un corps simple en présence d'un corps composé, 2° un corps composé en présence d'un composé d'un ordre plus élevé, parce que les corps appartenant à des ordres différents ne se combinent que difficilement, et qu'en conséquence il peut y avoir séparation, si toutefois l'on a la précaution de choisir des corps de telle nature que le tout présente, dans ses parties hétérogènes 1° une différence dans la densité, 2° des parties volatiles et d'autres fixes, 3° ou bien enfin des parties solubles et d'autres insolubles. On atteint ce but par deux voies opposées: l'une s'appelle la *voie sèche*, et l'autre la *voie humide*; mais toutes les deux comporten[illegible]

leux genres d'opération distincts qui sont *synthétique* u *analytique*.

Voie sèche. Les séparations qui s'effectuent par elle, font toujours sous l'influence du feu. L'on peut avoir séparer des corps simples ou des corps composés du remier ou du second ordre; à cet effet on les chauffe uls ou avec des corps qu'on appelle *fondants*, *oxy-ants* ou *réducteurs*, et l'on obtient une masse plus u moins vitrifiée que l'on appelle *scories*, ainsi qu'un ulot de métal, de sulfure, etc., qui doit se séparer ettement de la scorie. L'on obtient aussi des produits xes et d'autres volatils. Citons quelques exemples des as divers qui peuvent se présenter. Si l'on a un ou lusieurs corps *non oxydables*, mélangés ou combinés vec des corps oxydables, on chauffe le tout avec un gent oxydant, et, suivant que les corps sont suscepti-les de s'oxyder en formant une base ou un acide, agent oxydant doit être accompagné d'une base ou l'un acide. Si c'est un acide que l'on ajoute, il doit être le nature à former avec la base qui prend naissance un composé fusible; si c'est une base, il faut qu'elle uisse former un composé fusible avec l'acide ou les cides qui se forment. Les sulfures et tellurures au-ique et argentique, fondus avec du nitrate potassique, e transforment en *sulfate* et *tellurate* potassique. L'or t l'argent qui ne peuvent s'oxyder dans ces circonstances se séparent, parce que comme corps simples ils ne euvent s'unir avec des corps composés, et parce qu'en utre la différence de densité qui existe entre les métaux t les sulfates suffit pour en déterminer la séparation. n traitant par du nitre et de l'acide borique, un alliage e plomb et d'argent, ou de plomb et d'or, il y a oxy-ation du plomb, combinaison de l'oxyde plombique insi que de l'oxyde potassique avec l'acide borique,

et enfin, formation de borate fusible qui se sépare facilement, du plomb et de l'argent.

Au lieu d'oxyder les corps, on peut dans le même but les sulfurer; c'est par ce moyen que l'on sépare facilement l'arsenic du *cobalt*, du *fer*, du *cuivre* et du *nickel*, parce que ces métaux se sulfurent aisément en donnant naissance à des sulfo-bases, tandis que l'arsenic forme un *sulfide*. On conçoit qu'en chauffant de l'arséniure niccolique avec du carbonate sodique et du soufre, il puisse se former un sulfo-arsénite sodique fusible, qui se sépare tout naturellement du sulfure niccolique, puisqu'il ne s'allie point avec lui. D'autres fois les corps sont oxydés, et alors on opère des réductions au moyen de la chaleur, du charbon, de l'hydrogène, ou de tout autre corps capable d'enlever de l'oxygène, en ne perdant point de vue que l'on peut avoir à traiter des composés réductibles par eux-mêmes (§§ 161 à 164), ou qui ne le sont que par le charbon et l'hydrogène, ou bien enfin qui sont irréductibles par ces mêmes agents. Il ne faut pas non plus perdre de vue que parmi les corps réductibles, il en est qui perdent cette propriété lorsqu'ils se trouvent en présence de certains corps, en sorte que suivant les circonstances, on est dans le cas de s'opposer à leur réduction ou de la faciliter, afin d'opérer la séparation des corps que l'on veut isoler.

Les composés oxydés, dans lesquels on admet la présence de l'or et de l'argent, n'auraient souvent besoin que d'être fortement chauffés pour entrer en fusion, et pour abandonner ces deux métaux; néanmoins on fond toujours ces composés à l'aide d'un fondant convenablement choisi, lequel s'empare des corps basiques ou acides qui pourraient accompagner l'argent et l'or.

Un mélange d'acide silicique et d'oxyde ferrique, étant

chauffé dans un creuset brasqué, l'oxyde ferrique seul est réduit, mais le fer se séparant alors difficilement de l'acide silicique, on ajoute un fondant à base puissante, capable de former avec l'acide un sel fusible; ce fondant doit être de la chaux, de la soude, ou plutôt un mélange de ces deux bases. Du silicate plombique étant chauffé avec du charbon, l'oxyde plombique est réduit, mais cette réduction est plus prompte, plus facile et plus complète par l'addition d'une base puissante irréductible, qui en s'emparant de l'acide silicique, peut former avec lui un silicate fusible, en mettant l'oxyde plombique en liberté. Si l'addition d'une base peut favoriser la réduction d'un oxyde qui se trouve mélangé ou combiné avec l'acide silicique, on conçoit, qu'en voulant séparer deux oxydes réductibles, on doive faire intervenir un acide fixe, acide borique et silicique, lesquels devenant un obstacle à la réduction de l'un d'eux, en déterminent la séparation. Je suppose qu'on ait à opérer la séparation du fer et du cuivre, tous deux étant à l'état d'oxyde; en les soumettant à l'influence du charbon en présence de l'acide borique, il est évident qu'on obtiendrait un culot de cuivre presque pur, parce que ces acides préserveraient en grande partie l'oxyde ferrique de l'influence réductrice du charbon.

Si au lieu de composés oxydés, on a à séparer des composés sulfurés et chlorurés, le même raisonnement leur est applicable; c'est-à-dire que l'on doit d'abord rechercher quels sont les corps qui peuvent enlever le chlore et le soufre en mettant les métaux en liberté. Voyez à ce sujet l'important ouvrage de M. Berthier, *sur la Voie sèche*.

Par la *voie sèche*, il est impossible de parvenir d'une manière certaine à isoler les différents corps qui pourraient se trouver mélangés, car d'après le peu de mots

que nous en avons dit on a pu se convaincre, que cette partie de l'analyse ne s'applique : 1° qu'à la séparation de corps fixes d'avec d'autres corps volatils, 2° qu'à la séparation des corps réductibles d'avec ceux qui ne le sont pas, 3° et enfin qu'à la séparation des corps oxydables, sulfurables, et chlorurables, d'avec ceux qui dans les mêmes circonstances ne peuvent ni s'oxyder, ni se sulfurer, ni se chlorurer. On aurait tort de croire qu'avec le concours du chalumeau on peut même dans les mélanges les plus compliqués, constater l'existence de tous les corps qui s'y trouvent. Si, quand il s'agit de réduction à opérer ou de coloration à effectuer, cet instrument fournit des caractères précieux, ceux-ci perdent beaucoup de leur valeur lorsque plusieurs corps, colorant les sels que l'on emploie, se trouvent réunis. L'analyse par la *voie sèche* ne peut que, dans quelques circonstances, suffire à elle seule, car presque toujours les résultats qu'elle fournit ont besoin d'être confirmés au moyen d'une analyse par *voie humide*. Or, comme cette dernière satisfait à tous les cas, nous allons à son sujet entrer dans quelques détails, et présenter une marche qui nous semble rationnelle; mais avant de l'exposer, disons quelques mots des principes de l'analyse par *voie humide*. Dans la majeure partie des opérations que l'on pratique par cette voie, on a toujours pour but de séparer par un liquide quelconque, appelé *dissolvant* un certain nombre de corps *solubles* d'avec d'autres corps *insolubles* dans ce même liquide; ce n'est que dans quelques circonstances particulières, que l'on est obligé de séparer des corps gazeux ou gazéifiables, d'avec d'autres corps fixes dans des conditions de température déterminées.

En admettant que chaque corps ait un dissolvant

dé le dissoudre et de le séparer d'autres corps
les, le chimiste, en se livrant à l'analyse d'une
ce, aurait simplement à y supposer tous les
éunis, et à mettre successivement cette sub-
en contact avec les liquides reconnus propres à
la dissolution des éléments qui peuvent la
ser. Dans la solution d'un problème aussi com-
l'on aurait quelque chose de comparable à
a lieu dans l'analyse d'un mélange de sulfate
que et de nitrate barytique et calcique, puis-
traitant ce mélange par l'alcool, on enleverait
l le nitrate calcique; la séparation du nitrate
que se ferait par l'eau, et enfin le sulfate bary-
esterait comme résidu insoluble des traitements
u et l'alcool. Telle est la marche que l'on suit
analyse des principes immédiats des végétaux;
sont successivement enlevés des organes qui
ferment, soit par l'*éther* seul, soit par un mé-
l'*éther* et d'*alcool*, soit par l'*alcool absolu* ou
d'une certaine proportion d'eau, soit par de
de bois, des *huiles essentielles*, *huiles grasses*, etc.
fin par l'*eau*, et suivant que les traitements se
chaud ou à froid, les séparations peuvent être
utre ordre. Une marche de ce genre est im-
ble quand il s'agit des corps d'origine inor-
e, parce qu'il n'y a qu'un petit nombre de corps
taires ou de composés binaires du premier ordre
ent solubles dans les différents liquides connus;
t donc forcément obligé de renoncer à ce mode
se :

corps simple peut être caractérisé par le nombre
mbinaisons qu'il pourra produire avec un ou
rs corps simples, ainsi que par le rôle que
ses différents composés. Un *corps composé* se ca-

ractérise par la manière dont il se décompose, lui et ses éléments, en présence des agents qui peuvent en opérer la décomposition. La dernière limite des combinaisons des corps est l'état salin; celle des décompositions nous ramène à ce que l'on appelle les corps simples ou élémentaires. Eh bien! toutes les opérations d'analyse chimique convergent vers ces deux points fondamentaux; 1° ou bien, l'on a à analyser un certain nombre de corps à l'état salin, dont on opère la décomposition partielle et successive en présence d'un liquide, et de telle sorte qu'une partie des éléments reste dissoute, et qu'une autre se précipite; 2° ou bien on a un mélange de corps simples ou composés du premier ordre, avec lesquels on effectue des combinaisons de manière à les faire passer à l'état salin; pendant que ces combinaisons s'opèrent, on sépare les produits insolubles qui prennent naissance, ou qui auraient pu échapper à l'action des agents que l'on emploie. Dans l'un et l'autre cas, la séparation des parties insolubles s'effectue par des filtrations.

Lorsque durant le passage des corps de l'état simple ou composé binaire du premier ordre, à celui de *sel*, il n'y a pas de séparation possible en raison de l'insolubilité de l'un des sels, on rentre dans le premier cas, c'est-à-dire qu'on décompose partiellement ces sels, pour arriver successivement à leurs éléments. Citons quelques exemples, pour rendre plus clairement notre pensée: en mélangeant du sulfate manganeux et potassique, ces sels ne pourraient être séparés par l'eau, puisque l'un et l'autre y sont solubles. On ne réussirait pas davantage en employant de l'alcool, dans lequel ces deux sels sont insolubles; c'est donc en décomposant partiellement l'un des deux, de manière à ce qu'une partie des éléments reste en dissolution

dans l'eau, tandis que l'autre partie est précipitée, qu'on parvient à les isoler. Ces sels étant dissous, il faut verser dans la dissolution du carbonate ammonique qui précipite le manganèse à l'état de carbonate insoluble, et il reste dans la liqueur des sulfates potassique et ammonique, plus l'excès de carbonate ammonique employé; mais ce dernier sel étant volatil, est expulsé par l'évaporation de la liqueur, et il ne reste plus que les sulfates potassique et ammonique, lesquels, traités par l'oxyde barytique, forment du sulfate barytique insoluble. La dissolution ne renferme plus alors que de l'oxyde potassique et ammonique avec l'excès d'oxyde barytique employé; celui-ci est séparé par une quantité suffisante d'acide sulfurique, qui le précipite de manière que, filtrant la liqueur et la faisant bouillir et évaporer, il reste pour résidu de l'*oxyde potassique*. Ces deux sels mélangés (sulfates manganique et potassique), sont donc dissociés en deux composés insolubles, le carbonate *manganeux* et le sulfate *barytique*, et en un composé soluble, l'oxyde *potassique*. En faisant éprouver à ces composés de nouvelles décompositions, on finit par arriver au *manganèse*, au *potassium*, à l'*oxygène* et au *soufre*. Si au lieu de composés salins on avait, au contraire, à analyser des corps simples métalliques, par exemple, un alliage de plomb et d'or, ou de plomb et d'étain, on ferait passer ces corps à l'état salin. Le premier alliage étant formé de deux métaux dont l'un peut s'oxyder par l'acide nitrique en formant un sel soluble, et l'autre étant inattaquable, il suffirait, pour séparer ces métaux, de les chauffer avec une quantité convenable d'acide nitrique sous l'influence de l'eau; l'or étant inattaquable resterait pour résidu. Le second alliage étant formé de deux métaux oxydables par l'acide nitrique, mais dont l'un produit un acide insoluble, et

l'autre une base soluble, il en résulterait qu'en traitant cet alliage par l'acide nitrique, on parviendrait encore à opérer une séparation, car il se formerait, ainsi que dans l'exemple précédent, du nitrate plombique soluble; l'étain oxydé, étant insoluble, se trouverait ainsi séparé. Si l'on avait à analyser un alliage de cuivre et d'argent, le traitement de cet alliage par l'acide nitrique ferait passer ces deux métaux à l'état salin sans qu'ils pussent se dissocier, en sorte que ce ne pourrrait être que dans les altérations que l'on peut faire subir aux éléments de ces sels que l'on trouverait le moyen de séparer ces deux métaux. Le chlorure argentique étant insoluble et le chlorure cuivrique soluble, il suffirait de verser du chloride hydrique dans la dissolution des nitrates argentique et cuivrique, pour opérer instantanément la formation du chlorure argentique insoluble, et le chlorure cuivrique resterait en dissolution. Enfin, des réactions ultérieures nous conduiraient ensuite aux éléments de cet alliage : *cuivre* et *argent*.

Les corps dont on se sert pour effectuer ces séparations, sont appelés *réactifs*, les caractères qu'ils présentent peuvent être *constants* ou *variables*, ce qu'il est important de constater. Ainsi, après avoir établi que le platine isolé est insoluble dans l'acide nitrique, et que l'argent y est au contraire soluble, on se tromperait grandement, si, soumettant à l'action de l'acide nitrique un alliage de ces deux métaux, on comptait pouvoir les séparer entièrement, car suivant que le platine ou que l'argent domine dans cet alliage, il peut y rester de l'argent non dissous, ou bien du platine dissous à la faveur de l'excès d'argent.

Si ayant un mélange d'acide silicique, d'oxyde aluminique et ferrique, on voulait en faire l'analyse au moyen de l'acide nitrique, en se fondant sur ce que le

nier de ces corps y est reconnu insoluble, tandis les deux oxydes peuvent s'y dissoudre, on se trom-ıit encore, parce que les oxydes *ferrique* et *alumi-ue* peuvent devenir insolubles par le seul effet de la leur (p. 246), et que dès lors si l'on voulait partir ı résultat de ce genre, on arriverait à une conclu-ı souvent fausse et erronée; nous voulons parler de e par laquelle on écarterait des oxydes existant réel-ent dans le mélange soumis à l'analyse.

'on met souvent à profit l'action déplaçante d'une e, pour opérer le déplacement d'une, ou de plu-rs autres *bases* qui se trouvent à l'état salin; mais on envisageait ce caractère comme absolu, on pour-être induit en erreur. Ainsi, quand bien même on connu que le nitrate, le sulfate et le chlorure fer-ıe sont précipités par l'oxyde potassique, et que yde ferrique est mis en liberté, on n'en peut pas clure arbitrairement que l'oxyde ferrique sera tou-rs précipité d'une dissolution ferrique, et qu'il se ırera des oxydes non précipitables par l'oxyde po-ique, ou qui étant précipités par cet oxyde, pour-nt s'y dissoudre de nouveau, parce que, suivant la ıre des corps qui se trouvent en présence, l'oxyde ique, comme, au reste, la plupart des autres oxydes, e d'être précipité par l'oxyde potassique, s'il se ıve en même temps en présence des matières *or-iques fixes*, de la gomme, du sucre, de l'amidon, 'acide tartrique, par exemple, qui masquent l'oxyde ique, et les autres oxydes au point que les bases les ı puissantes ne les précipitent plus de leurs disso-ons salines.

a présence des acides, celle des sels, peuvent in-ncer les réactions au point que l'on croirait opérer des corps très-différents. En effet, de l'oxyde am-

monique, versé dans une dissolution de sel manganeux, y détermine un précipité; mais celui-ci cesse de se former avec le même liquide, si l'on y ajoute préalablement du sel ammonique, ou du chloride hydrique.

D'après les observations que nous venons de faire sur les changements que l'on constate dans ce que l'on appelle les *réactions des corps*, on conçoit que le chimiste se trouve dans la nécessité d'effectuer ces réactions dans des conditions fixes et semblables pour tous les corps. Ces conditions doivent être telles, que des réactions *complexes* du genre de celles que nous venons de signaler, puissent toujours être évitées ou du moins prévues. Enfin, il est quelques observations qui nous semblent de nature à devoir être présentées et qui s'appliquent à tous les cas d'analyse qualitative, d'un *mélange* ou d'une *combinaison*, et que nous désignerons dorénavant, dans ce chapitre, sous le nom de *substance*, pour éviter les répétitions. Quand on soumet une *substance* à l'analyse, on doit commencer par mettre en évidence les corps élémentaires qui la composent, sans s'occuper de l'état de combinaison dans lequel se trouvent ces corps, qu'ils soient réunis à l'état de corps simples ou de composés d'un ordre plus ou moins élevé.

Il y a deux méthodes pour reconnaître les corps élémentaires qui composent une *substance;* j'appellerai l'une : *méthode d'élimination spécifique*, et l'autre *méthode d'élimination générique.*

En suivant la première, un corps est reconnu jouir de caractères tellement tranchés, que quelle que soit la *substance* dans laquelle il se trouve, on peut toujours mettre son existence en évidence. C'est ainsi qu'ayant à constater la présence ou l'absence de l'oxygène dans une *substance*, il suffit de traiter cette dernière seule ou mélangée avec du charbon par du chlore sous l'influence

d'une température élevée; car dans de pareilles circonstances toutes les *substances* renfermant de l'oxygène, fournissent un dégagement d'oxygène, ou bien d'oxyde ou d'acide carbonique, composés oxydés.

Quelle que soit la combinaison dans laquelle de l'arsenic se trouve engagé, on peut toujours mettre ce corps en évidence, soit en traitant directement la *substance* par du zinc pur et de l'acide sulfurique qui déterminent la formation de l'arséniure hydrique, lequel, brûlé d'une manière incomplète, laisse déposer un anneau d'arsenic métallique; soit en calcinant la substance avec du nitre, qui la transforme en arséniate potassique, sel qui, mélangé et calciné avec du chlorure ammonique, est décomposé; il y a réduction de l'acide arsénique et passage de ce dernier à l'état d'acide arsénieux avec formation de chlorure potassique. En traitant le résidu par le sulfide hydrique, il se produit du sulfide arsénieux, duquel on extrait facilement l'arsenic par de l'argent en poudre, ou par de la chaux, qui s'emparent l'un et l'autre du soufre.

Cette méthode d'*élimination spécifique* consiste donc, comme on le voit, à étudier les réactions les plus essentielles qui appartiennent aux corps simples en général; puis à constater s'il est possible ou non de réaliser ces réactions avec une *substance* soumise à l'analyse. Quand le résultat des essais que l'on fait à cet effet est négatif, on exclut le corps que l'on supposait d'abord devoir exister dans la *substance*, et l'on passe successivement aux réactions qui appartiennent à un autre corps, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait épuisé la liste de tous les corps simples.

Cette méthode présente des avantages et des inconvénients. Des avantages, parce que, en la suivant fidèlement et avec persévérance, il n'est point de problèmes

d'analyse, quelque compliqués qu'ils soient, qui ne puissent être résolus par elle, toutes les fois qu'il est possible de produire avec un corps des réactions indépendantes de la nature des corps qui se trouvent mélangés. Des inconvénients, 1° parce qu'elle n'est pas assez générale pour permettre de retrouver facilement tous les corps connus, et aussi parce qu'elle ne peut que rarement mettre sur la voie des corps inconnus; 2° parce qu'elle est longue, et qu'elle nécessite l'emploi d'une grande quantité de *substances* à analyser; 3° et enfin, parce que beaucoup de corps subissent des modifications dans des conditions qui nous sont encore inconnues, ce qui fait que les négations que nous pouvons avancer par suite des réactions que nous produisons, peuvent souvent rester sans preuve, ignorant quels sont les corps qui se trouvent en présence.

Par la *méthode d'élimination générique*, on part du problème le plus compliqué; c'est-à-dire qu'on suppose que la substance soumise à l'analyse renferme tous les corps connus; si ceux-ci ne se trouvent point à l'état salin, on les y fait passer par des opérations préliminaires, et dans tous les cas on finit toujours par combiner toutes les bases avec un acide déterminé, tels que l'acide nitrique et le chloride hydrique, et tous les acides avec une base également déterminée: exemple, l'oxyde potassique, sodique ou ammonique. On est ainsi amené à se livrer à deux genres de recherches : à celle des corps qui font fonction de base, et à celle des corps qui font fonction d'acide. Enfin, au moyen de caractères qui deviennent de plus en plus spécifiques, on finit par séparer par groupes de plus en plus petits tous les corps les uns des autres, et par conclure définitivement que le corps qui reste entre nos mains comme dernier produit de l'opération, est tel corps connu ou tel corps

u. Ainsi, de séparation en séparation, on doit du problème le plus compliqué au problème simple, et cela en mettant sans cesse en opposi-s caractères respectifs de tous les corps. Les avan-e cette dernière méthode sur ceux que présente nière sont incontestables, car en supposant que analyse d'une *substance* l'on suive une marche raisonnée, rien de ce qui est inconnu ne peut er de fixer notre attention, puisque l'existence rps n'est admise qu'après avoir différencié celui-mparant successivement ses caractères avec tous es corps qui nous sont connus. Le principe de ernière méthode reconnu bon, c'est à la marche n doit suivre dans les opérations que nous de-rincipalement nous attacher, puisque c'est d'elle nitive que dépend en grande partie le succès des ons analytiques. Les corps, pour être séparés, t, par les raisons que nous avons donnés à la 52, être tous à l'état salin, et cela d'autant plus t facile alors de faire ressortir les propriétés au desquelles on peut séparer les corps et les différen-uand on est dans le cas de se livrer à la recherche rps faisant fonction de base, il doit nécessaire-tre mis en combinaison avec un acide connu. De aussi en recherchant un acide, il faut que celui-ci ve en combinaison avec une base connue. On près cela, qu'avant de se livrer à une analyse, s'occuper d'abord des moyens de faire passer ps à l'état salin, puis quand ils s'y trouvent, de sser ceux des éléments d'un sel qui font fonction , avec une *base connue*, et ceux qui font fonction e, avec un *acide connu*. Ce n'est qu'après avoir ce travail qu'on peut se livrer à l'analyse propre-lite.

Les corps que l'on fait passer à l'état salin sont : les métaux; les oxydes et suroxydes; les sulfures, les séléniures, les tellurures, les phosphures, les arséniures, les carbures, les siliciures et les borures. Beaucoup de ces corps pourraient être transformés en sels au moyen de l'acide nitrique. La plupart des métaux, excepté le chrôme, le tungstène, le tantale, le cérium, le titane, l'osmium, le rhodium, le platine, l'or et l'iridium, sont oxydés par l'acide nitrique et transformés en nitrates ou en acides insolubles (acides molybdique, stannique et antimonieux), qu'on peut dissoudre par une base. Les oxydes qui n'ont point été modifiés par la chaleur peuvent aussi se dissoudre dans l'acide nitrique et former des nitrates.

Les autres composés binaires sont pour la plupart attaqués par l'acide nitrique, mais en donnant naissance à différents sels; les phosphures produisent des phosphates, les arséniures, des arséniates ou arsénites, etc. A l'acide nitrique on substitue quelquefois l'*eau régale*, qui attaque l'or, le platine et l'osmium que ne dissout point l'acide nitrique. On emploie aussi le chloride hydrique qui par lui-même attaque un certain nombre de métaux et de composés binaires du premier ordre, en les transformant en chlorures. Lorsque, au lieu d'avoir à examiner des oxydes, ou des corps simples, qui en s'oxydant forment des bases salifiables, on opère sur des sulfures, des arséniures et des phosphures, l'emploi d'un acide peut présenter des inconvénients, car alors il ne se forme plus de nitrates, mais des phosphates, des arséniates, etc., et la présence de ces sels peut apporter de grands changements dans les réactions que l'on fait subir aux corps en les séparant. Afin d'éviter ces inconvénients, on peut faire usage de nitrate potassique, lequel, par l'oxygène de son acide,

oxyde en présence de sa base, tous les corps, excepté l'or et l'argent, et comme les uns font fonction d'acide et les autres de base, on opère facilement et promptement une séparation nette et tranchée entre les corps, car les uns, passant à l'état d'acide, deviennent généralement solubles à la faveur de la base, et les autres donnant naissance à des bases puissantes, celles-ci ne se dissolvent point dans l'oxyde potassique. Enfin le nitrate potassique calciné avec un oxyde modifié, peut rendre attaquable cet oxyde. En supposant que tous les corps simples, et tous les composés binaires du premier ordre fussent réunis et mélangés avec un excès de nitrate, les corps qui formeraient ce mélange étant calcinés, se trouveraient, les uns à l'état salin en combinaison avec la potasse à l'état soluble, et les autres à l'état d'oxydes ou de composés binaires du premier ordre; le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium et le carbone, se trouveraient à l'état de sulfate, de séléniate, de tellurate, de phosphate, d'arséniate, de borate, de silicate et de carbonate potassique soluble. L'aluminium, le glucinium, le chrôme, le manganèse, le zinc, l'antimoine, l'étain, l'osmium, le tungstène, le molybdène, le tantale, le vanadium et le titane, passeraient à l'état d'aluminate, de glucinate, de chrômate, de manganate, de zincate, d'antimoniate, de stannate, d'osmiate, de tungstate, de molybdate, de tantalate, de vanadate et de titanate potassique soluble, excepté les acides antimonique et titanique qui le sont fort peu. Le cérium, l'yttrium, l'urane, le fer, le cobalt, le nickel, le cadmium, le bismuth, le cuivre, l'osmium, l'iridium, le rhodium et le palladium, passeraient à l'état d'oxydes cérique, yttrique, uranique, ferrique, cobaltique, niccolique, cadmique, bismuthique, cuivrique, iridique, rhodique et palladique.

Parmi les corps non oxydés qui pourraient les accompagner seraient l'or, l'argent et peut-être le platine.

Les corps qui ne sont pas dissous à la faveur de l'oxyde potassique, pendant leur calcination avec le nitrate, sont lavés avec de l'eau, et traités soit par de l'acide nitrique, soit par du chloride hydrique ou de l'eau régale. Quand la substance à analyser est à l'état salin, on décompose le sel soluble ou insoluble, soit par le carbonate ammonique, soit par le sulfure ammonique. Dans le premier cas, il se produit ou un carbonate insoluble, que l'on redissout ensuite dans de l'acide nitrique, ou du chloride hydrique. Dans le second cas, il se forme un sulfure que l'on sépare et que l'on redissout ensuite dans un acide. Quand le composé salin n'est point attaqué par le carbonate ou le sulfure ammonique sous l'influence de l'eau, on mélange et l'on calcine le sel avec l'un ou avec l'autre des oxydes suivants : oxydes *potassique, sodique, barytique* et *plombique;* le choix de l'un de ces oxydes doit être déterminé par l'obligation où l'on peut se trouver, de rechercher telle base, plutôt que telle autre. Ainsi par exemple, si l'on est dans le cas de démontrer la présence de l'oxyde potassique dans la *substance* à analyser, il faut bien se garder d'employer ce même oxyde, car dans l'analyse, *l'obligation de mettre en évidence l'existence d'un corps, exclut dans les opérations l'emploi de ce même corps, ou même des composés qui pourraient le contenir.* Au lieu d'employer les oxydes cités plus haut, il nous est arrivé souvent de faire usage de leurs nitrates correspondants, lesquels s'obtiennent plus facilement purs, et comme ils se transforment en oxydes par la chaleur, on arrive au même résultat que dans l'exemple précédent. Par une calcination de ce genre, le composé salin primitivement inattaquable par les acides, et in-

décomposable par le carbonate et le sulfure ammonique, peut se dissoudre dans les acides, et en évaporant la liqueur à siccité, l'acide silicique devient insoluble, de manière, qu'en reprenant le résidu de l'évaporation par l'eau aiguisée d'acide, tous les composés oxydés basiques se redissolvent, excepté les acides silicique et tungstique qui restent sur le filtre.

Quand on traite des sels inattaquables, et que ce sont des silicates, ce qui a lieu le plus communément, on peut, au lieu d'une base ou d'un nitrate, faire usage de fluoride hydrique; celui-ci transforme l'acide silicique en fluoride silicique gazeux qui se dégage, et il reste des fluorures solubles ou insolubles sur lesquels on peut opérer. L'un et l'autre des traitements employés isolément ou concurremment, permettent toujours de faire passer une substance dans le genre de combinaison saline qui convient pour procéder à la recherche des éléments qui la constituent, quel que soit d'ailleurs le nombre de ces éléments.

Voyons maintenant par quel genre de caractères on peut arriver à la connaissance des corps qui se trouvent réunis dans la substance que l'on examine; mais avant que d'exposer la marche synoptique qu'il convient de suivre, présentons quelques règles qu'on ne doit jamais perdre de vue : 1° tout réactif employé à opérer une séparation, doit être de telle nature qu'il ne complique jamais par sa présence le problème que l'on a à étudier; on doit donc pouvoir au besoin le séparer facilement, soit en le rendant insoluble, soit en le rendant volatilisable par une évaporation ou par une calcination. L'on emploie souvent dans ces sortes de séparations l'oxyde et certains sels barytiques, parce que tous ces composés sont facilement séparés par l'acide sulfurique, quand le cas l'exige. L'on emploie aussi fréquemment

l'ammoniaque et quelques sels ammoniacaux, p
qu'il est très-facile de s'en débarrasser par la cha
2° Les séparations doivent autant que possible s'effe
de manière à ce que le corps mis en liberté ne se
bine point aux éléments qui sont en présence. L
fide hydrique et le sulfure ammonique sont so
employés dans la recherche des bases, parce que
rant les oxydes et les faisant passer à l'état de sul
ces derniers ne se combinent que très-difficilement
les oxy-sels, en présence desquels ils peuvent se
contrer. 3° Enfin la marche à suivre pour opér
séparations doit conduire à grouper les corps d
même ordre où ils se trouvent dans la nature; l'yt
accompagne toujours le cérium; le manganèse a
pagne le fer, le baryum accompagne le strontiu
s'il en est ainsi, c'est parce que les propriétés chi
les plus essentielles de ces corps les réunissent d
nature; par conséquent on ne doit accorder
faible confiance à toute méthode par laquelle c
sions naturelles ne sont pas respectées.

Tous les corps qui font fonction de bases, n
vent se trouver en même temps en dissolution
même acide; l'or par exemple qui n'est dissous
faveur de l'eau régale, ne pourrait se rencon
dissolution en même temps que l'argent; le c
argentique étant insoluble. Malgré cela, suppos
le plus grand nombre de corps sont réunis d
même dissolution; celle-ci devra être traitée de
nière suivante. On dirigera dans cette dissolut
courant de sulfide hydrique qui précipitera d'al
grand nombre d'oxydes de leurs dissolutions
(p. 456); on recueillera sur un filtre le précipité A
lavera avec soin; la liqueur provenant de cette fil
sera traitée par le sulfure ammonique, lequel d

.... de l'*oxyde magnésique*.
.... du *sulfate lithique*.
t dans l'eau / 1° un *précipité*,
ılever l'acide | qui est.......... de l'*hyper-chlorate potassique*.
ıcide hyper- | 2° une *dissolution*
.... \ renfermant...... de l'*hyper-chlorate sodique*.
.... du *nitrate calcique*.

.... du *chlorure strontique*.

.... du *chlorure barytique*.

ı.

ırreux.......................... l'*oxyde ferrique*.
.... de l'*oxyde manganeux*.

.... de l'*oxyde zincique*.

ıipité qu'on /
ı $SO^3 H^2O$; | 1° un *précipité*.. de *sulfate cérico-potassique*.
joute du bi- <
sique, et l'on | 2° une *dissolution* de *sulfate yttrique*.
.... \

ur à laquelle / 1° une *dissolution* d'*oxyde cobaltique*.
l'oxyde po- <
l'on obtient. \ 2° un *précipité*.. d'*oxyde niccolique*.
.... de l'*oxyde ferrique*.

pité, qui est.................. de l'*oxyde aluminique*.

eur contenant................ du *chrômate potassique*.

.... de l'*oxyde uranique*.

.... de l'*oxyde glucinique*.

ı.

.... de *sulfure mercurique*.
.... du *nitrate bismuthique*.

.... du *chlorure stannique*.

.... *acide antimonique*.

.... de *chlorure argentique*.
.... de *chlorure aurique*.
.... de *sulfate plombique*.

pité.......................... de *carbonate cadmique*.

olution...................... de *carbonate ammoniaco-cuivrique*.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

a une précipité B (p. 473), qu'on lavera aussi avec ıucoup de précaution. La liqueur C, résultant de tion du sulfure ammonique, sera évaporée pour ısser l'excès de ce dernier composé. Par l'emploi du fide hydrique d'abord, et du sulfure ammonique uite, on parviendrait donc à séparer en trois groupes ıs les corps capables de jouer le rôle de bases : savoir deux précipités AB, et une liqueur C. Pour contre quels sont les corps qui peuvent se rencontrer ns les précipités AB et la liqueur C (§§ 280 et 223).

Ces principales divisions établies, on se sert d'autres opriétés pour effectuer de nouvelles séparations sur acun des groupes qui représentent ces divisions; on sert par exemple de l'ordre de tendance des bases ur un même acide; de la solubilité ou de l'insolubié d'un composé salin dans l'eau ou dans l'alcool; en ı du pouvoir dont jouit un oxyde de faire fonction base ou d'acide, suivant qu'il se trouve lui-même présence d'un acide ou d'une base. On pourra se re une juste idée des moyens que l'on emploie pour séparation des corps qui font fonction de base, en ıdiant les tableaux ci-après dans lesquels nous avons umé les différentes opérations à effectuer.

Ces corps une fois isolés, on doit, afin de pouvoir nfirmer les résultats obtenus, faire usage des caraces spécifiques propres à chacun de ces corps; tels que densité, la couleur, la propriété dont jouissent quelies-uns d'entre eux, d'être solubles ou insolubles, ns des dissolutions d'oxyde potassique, sodique ou nmonique, dans les carbonates des mêmes bases, ou ns des réactifs qui peuvent produire sur eux des altétions. C'est ainsi qu'après avoir isolé de l'oxyde ferrique, s'assure que, dissous dans l'eau acidulée, il donne précipité bleu par le cyanure ferroso-potassique;

un précipité rouge, par le sulfo-cyanure potassique; un précipité rouge brique par l'oxyde ammonique; enfin un précipité bleu noirâtre par la noix de galle. En un mot, il faut prouver par l'accumulation de tous les caractères qui peuvent spécifier un corps, que celui-ci, isolé d'une *substance*, est tel ou tel corps connu, ou bien un corps nouveau. La marche qui se trouve résumée dans le tableau ci-contre, peut recevoir des modifications dans quelques-unes de ses parties. Ainsi le groupe B* est susceptible d'être examiné par d'autres voies; on peut, par exemple, en se fondant sur ce que le sulfure ammonique ne donne pas de précipités identiques avec toutes les dissolutions métalliques qui peuvent se rencontrer dans ce groupe, et sur ce que les dernières sont précipitées à l'état de sulfures, et les autres à l'état d'oxydes (§ 283), on peut, dis-je, faire usage de la propriété dont jouit l'acide tartrique, de masquer les oxydes pour s'opposer, soit à l'aide de cet acide, soit à l'aide du tartrate ammonique, à la précipitation de ces oxydes, de manière que le sulfure ammonique ne précipite que ceux de ces derniers qui sont à l'état de sulfures. En s'appuyant encore sur le même fait *(la précipitation à l'état d'oxyde et de sulfure)*, il est possible d'effectuer un autre genre de séparation. Les dissolutions du groupe B sont précipitées par le carbonate ammonique, mais un certain nombre de précipités sont solubles dans ce même carbonate, tandis que les autres y sont insolubles. Or, en versant du sulfure ammonique dans la solution de ces bases, il n'y aura d'oxydes précipités que ceux qui sont sulfurables dans pareille circonstance, et les autres resteront en dissolution. On sépare très-facilement et très-exactement l'urane du fer, du cobalt, du nickel et du zinc, en traitant leurs dissolutions salines par le carbonate et le sulfure ammoni-

e, car l'*urane* seul reste en dissolution, et les autres :taux sont précipités. Tous les produits d'urane ob-ius par les procédés indiqués jusqu'à ce jour, soumis e genre d'épreuve, se sont toujours trouvés impurs. mode de préparation est encore appliqué au traite-ent de la glucine, du cérium et de l'yttria, parce que s métaux se trouvent accompagnés par d'autres mé-ux précipitables par le sulfure ammonique.

Quand il s'agit de procéder à la recherche de corps ui peuvent se retrouver à l'état d'acides, dans la sub-nce soumise à l'analyse, on ne peut que très-diffici-ent faire usage de la méthode par *élimination géné-le*, parce que les nombreux rapports qui existent re certaines bases, ne s'observent plus pour les aci-, en sorte que l'on est contraint d'employer des mé-des d'*élimination spécifique*, en partant d'abord des actères les plus généraux, pour se servir ensuite de actères spécifiques les plus fidèles.

Les acides sont colorés ou incolores, insolubles ou peu ubles dans l'eau, volatils ou fixes dans les circonstan-de l'opération. Un acide ajouté au sel dont on veut naître la nature de l'acide, pourra donc opérer des placements, qui seront ou ne seront pas suivis de phé-mènes d'altération au moyen desquels des distinc-ns seront établies. Ces acides n'ayant pas tous pris issance dans des circonstances comparables, ne joui-nt pas tous d'une même stabilité; ainsi par exemple, s acides des corps halogènes seront décomposés par charbon rouge, en produisant le phénomène connu us le nom de *fusée*. L'acide sulfureux en contact ec les acides iodique et brômique, décomposera ces niers à la température ordinaire, et l'on aura comme ne de décomposition, la coloration de la liqueur par brôme et l'iode. A une température élevée, l'acide

sulfureux réduira un arséniate en le faisant pas
l'état d'arsénite. Le chlorure ammonique calciné
un sel quelconque, pourra être sans action sur la
bien s'emparera par son chlore du radical de l'
(base du sel), et par son hydrogène d'une portio
de la totalité de l'oxygène de l'acide, ramènera
à son radical ou à un degré d'oxydation inférieur
lui de l'acide. Le chlorate, le brômate, l'iodate,
léniate, le tellurate et le nitrate potassique, chauffé
du sel ammonique produisent un dégagement de c
de brôme, d'iode, de sélénium, de tellure et de
gène. Un arséniate passe à l'état d'arsénite, ce qu
reconnaît en ajoutant un acide et du sulfide hyd
car ce dernier colore immédiatement l'arsénite, et
lore point un arséniate. Enfin du sel ammoniac c
avec un brômure ou un iodure, avec un composé
dont l'élément (—) peut être déplacé par le c
fournit aussi une réaction bien nette.

Les éléments dans lesquels se décomposent les a
peuvent, comme on le voit, servir de caractère
rentiel, ce dont il est facicle de juger par le table
après, au moyen duquel on peut reconnaître l
d'un sel quelconque, et même au besoin l'isol
mélanges desquels il pourrait faire partie.

Traitement des minerais.

375. Un certain nombre de métaux ne s'obtie
que dans les laboratoires, et cela parce que les e
minérales qui les renferment, nécessitent des pr
particuliers pour isoler ces métaux des autres
qui peuvent les accompagner. On peut diviser c
nerais en deux genres distincts : les uns sont de
posés salins (silicates et phosphates); les autre

ur C.

.... de l'*oxyde magnésique.*
.... du *sulfate lithique.*
issout dans l'eau / ur enlever l'acide / r l'acide hyper- / .... { 1° un *précipité*, qui est.......... de l'*hyper-chlorate potassique.* / 2° une *dissolution* renfermant...... de l'*hyper-chlorate sodique.*
.... du *nitrate calcique.*
e .... du *chlorure strontique.*
.... du *chlorure barytique.*

ité B.

de ferreux........................ l'*oxyde ferrique.*
.... de l'*oxyde manganeux.*
.... de l'*oxyde zincique.*
précipité qu'on / dans SO^3H^2O; / y ajoute du bi- / otassique, et l'on / .... { 1° un *précipité*.. de *sulfate cérico-potassique.* / 2° une *dissolution* de *sulfate yttrique.*
liqueur à laquelle / te de l'oxyde po- / , et l'on obtient { 1° une *dissolution* d'*oxyde cobaltique.* / 2° un *précipité*.. d'*oxyde niccolique.*
.... de l'*oxyde ferrique.*
précipité, qui est.................. de l'*oxyde aluminique.*
liqueur contenant................ du *chrômate potassique.*
.... de l'*oxyde uranique.*
.... de l'*oxyde glucinique.*

ité A.

.... de *sulfure mercurique.*
.... du *nitrate bismuthique.*
.... du *chlorure stannique.*
.... *acide antimonique.*
.... de *chlorure argentique.*
.... de *chlorure aurique.*
.... de *sulfate plombique.*
écipité........................... de *carbonate cadmique.*
dissolution .... de *carbonate ammoniaco-cuivrique.*

s arséniures ou arsénio-sulfures. Ces minerais étant sez compliqués, comme on en peut juger par la com-)sition qui en est donnée dans les deux tableaux ci-)rès, ont besoin d'être préalablement rendus solubles : tte opération est indispensable pour pouvoir procé-r à la séparation de tous les corps dont on doit dé-rrasser le métal que l'on désire obtenir à l'état de ıreté.

ÉLÉMENTS qui composent ces minerais.	NOMS DES MINERAIS.								
	Pétalite.	Triphane.	Tourmaline.	Lépidolite.	Gadolinite.	Yttro-cérite.	Yttro-tantalite.	Euclase.	Émeraude.
cide silicique . . .	79,21	66,40	40,30	44,28	29,20	19,30	»	43,22	68,00
xyde aluminique .	17,22	25,30	40,50	24,53	»	»	»	30,56	18,00
— glucinique. .	»	»	»	»	1,70	»	»	21,18	14,00
— magnésique.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— yttrique . . .	»	»	»	»	47,62	29,06	24,90	»	»
— cérique. . . .	»	»	»	»	3,40	18,16	»	»	»
— ferrique . . .	»	1,45	4,85	11,33	8,30	3,0	2,72	2,22	»
— manganeux.	»	»	1,50	1,66	1,42	»	»	0,70	«
— calcique . . .	«	»	»	»	3,47	2,80	3,29	»	»
— potassique. .	»	»	»	9,47	»	»	»	»	»
— lithique . . .	5,76	8,85	4,30	4,09	»	»	»	»	»
re.	»	0,45	3,60	5,14	5,20	»	»	»	»
ide borique. . . .	»	»	1,10	»	»	»	»	»	»
— tantalique . .	»	»	»	»	»	»	59,50	»	»
or	»	»	»	»	»	27,08	»	»	»

NOMS DES MINERAIS.	ÉLÉMENTS QUI COMPOSENT CES MINERAIS.							
	Arsenic.	Antimoine.	Soufre.	Cobalt.	Nickel.	Fer et manganèse.	Cuivre.	
Arséniure cobaltique....	65,75	8,00	»	28,00	»	4,05	»	
Arséniure niccolique	48,80	»	2,00	0,16	39,94	3,00	»	
Sulfo-arsénite niccolique.	45,34	»	19,34	0,92	29,94	4,11	»	
Sulfo-arséniate cobaltique.	43,47	»	20,08	33,10	»	3,23	»	
Sulfo-antimonite niccoliq.	9,94	47,56	16,40	»	26,10	»	»	
Sulfure cobaltique......	»	»	42,00	43,20	»	»	14,40	
Sulfure molybdique.....	»	»	40,00	»	»	»	»	6

Des minerais silicatés. Ces minerais sont attaqu ou inattaquables par le chloride hydrique. Dans le mier cas, il suffit de les pulvériser avec soin, d traiter par un excès de chloride hydrique ou d'a nitrique, puis de faire évaporer la liqueur à sec. E prenant par l'eau le résidu, l'acide silicique reste plétement insoluble. La liqueur A contient tout bases. Quand le minerai est inattaquable, on e l'acide silicique, et cela de deux manières. Si la que l'on veut isoler forme un sulfate soluble (glu on mélange le minerai avec son poids de fluorure que. Ce mélange introduit dans une bassine de est traité par un excès d'acide sulfurique concentr évapore à sec pour dégager l'excès d'acide sulfur puis on retire de la bassine de fonte la matière q renferme, pour traiter cette dernière par l'eau. L fate calcique peu soluble reste pour résidu, et l'o tient une dissolution B, contenant les oxydes à l'é sulfates. Dans le cas où les sulfates sont peu sol on rend le silicate attaquable par une base en

ant le minerai avec un des nitrates suivants : *nitrates* *otassique, barytique* et *plombique*, selon la nature de a base que l'on veut isoler (p. 762); le résidu de la calcination traité par de l'acide nitrique est évaporé; on épare par l'eau l'acide silicique, et l'on obtient une iqueur C, contenant les bases à l'état salin. Ces liqueurs A, B, C, traitées par le sulfide hydrique et le sulfure ammonique, donnent deux précipités AB, et une liqueur C que l'on traite comme cela est résumé dans le tableau de la page 766. Ce traitement peut être simplifié, lorsque, par la composition du minerai, on sait qu'il ne renferme que tels ou tels corps. Ainsi, par exemple, dans le traitement de l'émeraude, où il s'agit de l'extraction de la glucine, le précipité par l'oxyde cuivrique, renferme les oxydes glucinique, aluminique et ferrique, il suffit donc de laver ce précipité et de le mettre en digestion avec un mélange de sulfure et de carbonate ammonique; l'oxyde glucinique seul se dissout; puis en filtrant la liqueur et en la faisant bouillir, on obtient immédiatement de la glucine pure, car dans cette circonstance la liqueur ne pourrait renfermer que de l'oxyde uranique; mais en dissolvant une certaine quantité du précipité dans un acide et en y versant de l'oxyde potassique, tout se dissout si c'est effectivement de la glucine.

Quand le minerai est un *sulfure* ou un *arséniure*, on peut, si l'on veut, le griller pour se débarrasser d'abord de la majeure partie du soufre et de l'arsenic qu'il renferme. Le résidu du grillage est mélangé avec un excès de nitre, et le mélange est calciné au rouge; tout l'arsenic passe à l'état d'acide arsénique et le soufre à celui d'acide sulfurique; en traitant par l'eau on obtient de l'arséniate et du sulfate potassique solubles. Les métaux qui en s'oxydant, forment des bases, restent pour ré-

sidu insoluble dans l'eau; mais l'acide arsénique n'étant jamais enlevé totalement par la potasse, il en résulte que par ce moyen on n'obtiendrait pas de métaux exempts d'arsenic, si l'on n'avait pour séparer ce dernier deux procédés que voici. Le premier consiste à traiter par l'acide sulfurique le résidu insoluble de la calcination du minerai avec le nitre; la dissolution de ce résidu étant opérée, on fait bouillir la liqueur dans laquelle on dirige un courant d'acide sulfureux, qui réduit l'acide arsénique et le fait passer à l'état d'acide arsénieux; cette réduction opérée, on dirige dans la liqueur un courant de sulfide hydrique, qui précipite immédiatement l'arsenic à l'état de sulfide que l'on sépare par filtration. Dans le second procédé, ce même résidu de la calcination avec le nitre, est mélangé avec du chlorure ammonique; soumis ensuite à une calcination, il y a production de chlorure métallique, et l'hydrogène de l'ammoniaque réduit l'acide arsénique en le faisant passer à l'état d'*acide arsénieux*. En chauffant fortement ce mélange, la majeure partie du produit sublimé contient de l'arsenic, en sorte qu'il s'opère une espèce de séparation. La partie fixe est traitée par l'eau aiguisée de chloride hydrique; en faisant passer ensuite du sulfide hydrique, tout l'arsenic se précipite et les métaux que l'on obtient en sont exempts, ainsi que de l'antimoine qui pourrait les accompagner. Par ce procédé l'on obtient le cobalt et le nickel parfaitement exempts d'arsenic.

Les métaux dont on retire le platine, se trouvant presque toujours réunis, et n'accompagnant que rarement les autres métaux, nous n'avons pas cru devoir les comprendre dans le tableau où figurent les corps qui dans l'analyse peuvent se rencontrer à l'état de base. Ces métaux sont d'ailleurs trop facilement séparés,

de toutes leurs combinaisons, à l'état métallique, soit par le mercure sous l'influence de l'eau, soit par le chlorure ammonique sous l'influence d'une température élevée, pour que, leur existence étant reconnue, on ne commence pas d'abord par les isoler, pour les traiter ensuite par un procédé spécial. L'on peut avoir à examiner le minerai de platine proprement dit (§ 367), ou le résidu du traitement du platine (l'osmiure d'iridium). Quand il s'agit du minerai, on le traite par l'acide nitrique faible, puis par le chloride hydrique, et enfin par l'eau régale faible : par ces traitements on obtient en dissolution, et l'on sépare, le cuivre, une certaine quantité de palladium, et l'or que le minerai pouvait renfermer. Enfin, en faisant subir au minerai ainsi épuisé, un traitement par l'eau régale concentrée, on dissout le platine. La liqueur est alors évaporée jusqu'à sec, et le résidu, redissous dans une quantité d'eau déterminée, produit une solution qui renferme beaucoup de platine; on ajoute ensuite dans cette solution une certaine proportion de sel ammoniac qui précipite un sel double (platinico-ammonique) qu'on recueille, lave et calcine pour obtenir le platine.

Les eaux-mères qui renferment le palladium, le rhodium, un peu d'iridium ainsi qu'un peu de platine échappé à l'action du chlorure ammonique, sont traitées par le cyanure mercurique, qui précipite le palladium à l'état de cyanure, lequel étant calciné fournit du palladium. On peut aussi traiter la liqueur par du sulfide hydrique, parce que ce composé précipite immédiatement les dissolutions palladique, et qu'il n'en est point ainsi pour les dissolutions platinique et iridique. Dans la liqueur dont on a séparé le palladium, on ajoute une lame de zinc, qui précipite tous les métaux. Ceux-ci sont recueillis et dissous dans l'eau

régale : on évapore ensuite jusqu'à consistance peuse, puis on introduit du chlorure potassique, et traite par l'alcool, qui dissout les chlorures platin et iridique; en sorte qu'il ne reste plus pour résid du chlorure double rhodico-potassique insoluble. Q à la manière de traiter le résidu insoluble dans l'e gale contenant *l'osmium* et *l'iridium*, il existe un pr bien simple et bien sûr pour se procurer facilem grandes quantités d'osmium et d'iridium purs. On cet *osmiure* d'*iridium* par un grand excès de carb sodique et de soufre (trois à cinq fois son po carbonate et deux à quatre fois son poids de so On sulfure ainsi ces métaux, tout en les sépara une scorification du titane, qui les accompagne se scorifie. Le produit traité par l'eau et par le ch hydrique, on isole facilement le fer qui pourrait s ver dans le minerai; les sulfures obtenus, mélang du sulfate mercurique et calcinés, sont oxydés dégage en abondance du gaz sulfureux; l'osmium en partie à l'état d'oxyde allié au mercure, et en à l'état d'oxy-sulfures, ou plutôt d'une combi d'osmium et d'acide sulfureux.

En traitant l'un et l'autre de ces composés l'hydrogène à une température élevée, on obti l'osmium pour résidu. Quant à l'iridium qui se oxydé dans la cornue, on l'expose à l'action de l'h gène, afin de réduire l'iridium. Si celui-ci est i on calcine l'oxyde iridique avec trois ou quatre f poids d'hydrate potassique; en traitant ensui l'eau, on obtient en dissolution de l'osmiate pota et une combinaison d'oxyde iridique; en di dans la liqueur un courant d'acide carboniqu forme un précipité d'oxyde iridique bleu. La pa soluble dans l'eau, traitée par le chloride hyd

se dissout; on concentre la liqueur, et on y verse du chlorure ammonique, qui précipite le chlorure iridico-ammonique, lequel, calciné, fournit l'iridium pur.

376. *Analyse des gaz.* Les procédés par lesquels on parvient à reconnaître des corps gazeux, ont un caractère si spécial qu'on a toujours fait de leur étude une branche distincte de l'analyse. M. Thénard, auquel nous sommes redevables, sur cette matière, d'un essai qui restera toujours *le modèle* de tout ce que l'on pourra tenter dans ce genre de recherches, a si bien senti la nécessité de cette distinction qu'il a fait de l'analyse des gaz un chapitre à part.

Les caractères spécifiques qui peuvent servir à reconnaître les gaz sont quelquefois physiques; ainsi la grande ou la faible densité d'un gaz, le changement d'état qu'on peut lui faire éprouver par un abaissement de température ou par la pression, la couleur qu'il affecte, sont des caractères qu'on ne doit point négliger dans certaines occasions, mais sur lesquels aussi on ne peut pas se fonder avec certitude. C'est dans la manière dont les gaz se comportent en présence de l'eau, des bases et des acides, des corps, enfin, qui peuvent les altérer, s'ils sont de nature composée, que l'on doit trouver les caractères chimiques qui les différencient. Aussi est-ce en se fondant sur des caractères de ce genre que le célèbre chimiste dont nous venons de parler, les a divisés en groupes et en sous-groupes, et qu'il a ainsi donné des procédés rationnels au moyen desquels un gaz peut toujours être reconnu. C'est en se fondant sur la couleur, sur l'action que les gaz exercent sur l'humidité de l'air, où ils peuvent devenir fumants, sur la propriété dont plusieurs jouissent d'être combustibles ou incombustibles, d'être absorbables par des alcalis ou de ne pouvoir être ab-

sorbés par eux, que M. Thénard a créé ses principales divisions. Quant aux subdivisions, elles sont établies à l'aide de caractères spécifiques ordinairement puisés dans les produits dans lesquels un gaz se transforme lorsqu'on le décompose. L'examen du tableau *I* ci-contre en donnera une juste idée.

Quoique les gaz soient peu nombreux, s'ils se trouvaient tous réunis, il serait bien difficile, pour ne pas dire impossible, d'arriver à la connaissance exacte d'un mélange de cette nature. Pour peu que l'on réfléchisse aux rôles basique ou acide que jouent les gaz et aux réactions qu'ils exercent les uns sur les autres, on comprendra que les gaz (ceux qui sont connus du moins) ne peuvent jamais se rencontrer tous réunis: aussi la présence de tel ou tel gaz constatée dans un mélange, exclut-elle nécessairement un certain nombre d'autres gaz. Le chlore, par exemple, est-il reconnu faire partie d'un mélange, on peut être certain qu'il ne s'y trouvera pas en même temps que les composés hydrogénés, et que le gaz sulfureux et l'oxyde nitrique qui sont altérés par le chlore. L'acide sulfureux détruit aussi tous les composés hydrogénés, en sorte que ces gaz ne peuvent se trouver réunis dans un même mélange. C'est ce qui se trouve en abrégé au bas du tableau ci-contre, dans lequel on a fait suivre la lettre symbolique d'un gaz, de toutes les lettres qui représentent les gaz avec lesquels ce premier gaz est incompatible. Par l'examen de ce tableau, on verra, que le nombre des gaz, qui peuvent se rencontrer ensemble, est assez limité. Malgré cela, les problèmes, qui peuvent se présenter, sont quelquefois très-difficiles et exigent une grande habileté de la part de l'expérimentateur. On arrive à opérer des séparations de ce genre au moyen de l'eau ou de l'oxyde potassique, agents par lesquels on sépare les gaz

	Chlore	*a*
	Oxyde chloreux	*b*
	Iodide hydrique	*c*
	Brômide hydrique	*d*
	Fluoride borique	*e*
n résidu solide	*Fluoride silicique*	*f*
lement	*Chloride hydrique*	*g*
un résidu d'acide borique	*Chloride borique*	*h*
	Ammoniaque	*i*
	Acide sulfureux	*j*
	Acide carbonique	*k*
é en acide carbonique	*Acide chlor-oxy carbonique*	*l*
ue pour résidu	*Cyanogène*	*m*
	Sulfide hydrique	*n*
um	*Sélénide hydrique*	*o*
	Telluride hydrique	*p*
	Phosphure bi-hydrique	*q*
	Hydrogène potassié (?)	*r*
	Hydrogène	*s*
jaunâtre et acide	*Phosphure tétra-hydrique*	*u*
noir et neutre	*Arséniure hydrique*	*t*
de car- absorbe ½ vol. d'oxygène	*Oxyde carbonique*	*v*
absorbe 3 vol. d'oxygène et immédiatement absorbé par le chlore	*Carbure bi-hydrique*	*w*
absorbe 2 vol. d'oxygène	*Carbure tétra-hydrique*	*x*
ans résidu	*Oxygène*	*y*
t laisse 1 vol. d'azote pour résidu	*Oxyde nitreux*	*z*
	Oxyde nitrique	*α*
	Azote (nitrogène)	*o*

incomp

incomp

incomp

incomp *t*.

incomp

incomp

m est incompatible avec *a*, *b*.

q, *t*, *r*, *u* sont incompatibles avec *a*, *b*, *j*, *m*.

n, *o*, *p* sont incompatibles avec *a*, *b*, *i*, *j*, *m*.

s est incompatible avec *a*, *b*.

w, *x* sont incompatibles avec *a*, *b*.

cides des gaz qui ne le sont pas. Les dissolutions plom-ique et argentique servent à séparer les gaz, qui, étant nabsorbables par l'eau et par l'oxyde potassique, sont u contraire absorbables par des dissolutions métalli-ques, dont les oxydes sont réductibles. C'est ainsi qu'un nélange d'hydrogène, de phosphure et d'arseniure hy-lrique est facilement séparé par une dissolution argen-ique, qui absorbe les gaz phosphure et arséniure hy-rique et laisse l'hydrogène pour résidu. Les gaz qui euvent être oxydés, sont séparables de ceux, qui ne sont pas. Un mélange d'acide sulfureux et carbonique st facilement analysé au moyen du chrômate acide otassique, qui enlève l'acide sulfureux et laisse pour ésidu l'acide carbonique. Enfin, il est des cas où la éparation devient pour ainsi dire impossible. On brûle lors le gaz avec un volume déterminé d'oxygène, et ar la nature et la quantité des produits qui prennent aissance, on cherche à démontrer, que le mélange doit tre composé de tel ou tel gaz.

377. Quand par des analyses qualitatives, on est par-enu à constater quels sont les corps simples qui se trou-ent dans une *substance*, on procède par des recher-hes toutes particulières à l'étude *de l'état dans lequel trouvent les corps renfermés dans cette substance.* Le aitement de cette dernière par l'eau, peut fournir de récieuses indications, et cela parce que, parmi les corps imples et les composés binaires du premier ordre il 'en existe qu'un petit nombre qui puissent se dis-oudre dans ce liquide, où de plus leur dissolution e s'effectue que d'une manière bien différente. L'iode le brôme sont solubles dans l'eau, mais sans déga-ement de gaz; le potassium, le sodium, le baryum, strontium, et le métaux alcalins s'y dissolvent aussi, ais avec dégagement d'hydrogène. Les composés bi-

naires du premier ordre, en se dissolvant dans l'eau, produisent une liqueur qui peut être acide ou alcaline: *acide*, si c'est un chloride, un brômide, un iodide; *alcaline*, si c'est un composé binaire du premier ordre, qui a pour radical un métal uni avec l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure. Enfin, quand le composé se dissout dans l'eau avec dégagement de gaz, c'est lorsque, formé par les métaux précédents, il contient du phosphore, de l'arsenic, du nitrogène ou du carbone. Parmi les sels on aura à rechercher ceux qui sont solubles (§ 151). L'eau étant sans action sur la *substance*, on examinera, au moyen du carbonate ammonique, quels sont les sels insolubles qui peuvent s'y trouver, puis par le chloride hydrique ou par un acide non oxydant, on dissoudra les composés binaires du premier ordre. Enfin, par les agents oxydants, on finira par pouvoir constater que la *substance* que l'on examine est de nature à s'oxyder, et par déterminer alors, si dans le nombre des corps qu'elle renferme, il se trouve des corps simples, isolés, ou alliés les uns avec les autres.

La composition élémentaire d'une *substance* nous étant donnée par l'analyse qualitative, on est souvent très-intéressé à connaître d'une manière précise la quantité pondérable de chacun des corps qui composent cette substance, 1° parce que l'on tient à soumettre à un contrôle les résultats fournis par l'analyse qualitative; 2° parce que la composition des corps doit nous aider à saisir les lois que suivent ces corps dans les combinaisons qu'ils forment; 3° parce que les rapports pondérables existant entre certains corps, peuvent nous fournir des inductions sur l'arrangement que les corps affectent dans une combinaison; 4° ou enfin, parce que ces résultats sont d'une application immédiate aux

s. Les opérations par lesquelles on arrive à la solu-
n de ces questions, sont comprises dans ce que nous
ons appelé l'*analyse quantitative* (la docimasie); elles
xécutent par deux voies différentes : l'une, *synthéti-*
e, consiste à reproduire la *substance* même avec les
ments que l'analyse *qualitative* a fait connaître, en
enant toutes les précautions nécessaires pour évaluer
actement les quantités employées; l'autre, *analytique,*
nsiste à séparer dans tel ou tel ordre de combinaison
s éléments analysés, et à prouver que la somme de
s éléments isolés représente le poids de la substance
alysée. En supposant exactes ces évaluations de poids
de mesure, et en admettant que les corps que l'on
nploie à cet effet sont dans un état de pureté parfait,
s résultats fournis par la première de ces voies ont
n cachet de vérité que n'ont pas les résultats fournis
r la seconde. En effet, dans cette première, on prouve
ue la composition d'une substance est exacte par sa
production et par la proportion des éléments qui y sont
nployés. Malheureusement tous les corps connus ne
uvent pas être obtenus par la synthèse des principes
émentaires qui doivent les constituer, et même parmi
ux qui peuvent l'être il en est dont les éléments se
êtent trop difficilement à une appréciation exacte des
uantités employées, pour qu'on en puisse déduire des
nséquences rigoureuses. C'est donc à la voie *analytique*
opprement dite, que l'on est ordinairement dans la né-
ssité d'avoir recours pour établir la composition des
rps. Cette voie comprend des méthodes qui sont es-
ntiellement différentes, et qu'on ne doit point con-
ndre. Les unes sont *directes* et les autres *indirectes.*
ans les premières, on isole tous les éléments d'une
bstance, en les faisant arriver à un état convenable
ur être pesés, et en examinant la somme des éléments

séparés, elle doit représenter la quantité de la matière employée. Un alliage de plomb et d'étain soumis à l'analyse, fournit des poids d'oxyde stannique, et de sulfate plombique, tels que la quantité d'étain renfermée dans l'oxyde stannique, ajoutée à la quantité de plomb renfermée dans le sulfate plombique, représente 5 gr. d'alliage employé. Dans les autres méthodes indirectes, on n'évalue aucun des éléments de la substance, ou bien on n'en évalue qu'un certain nombre; puis, par des considérations qui ont plus ou moins de valeur, on démontre que telle composition doit être assignée à une certaine *substance*. Citons quelques exemples.

Par l'analyse *qualitative* on a reconnu qu'un composé rouge, volatil, etc., renferme du chlore et du chrôme; en mettant ce composé en contact avec de l'eau, on a vu qu'il y avait production d'acide chrômique et de chloride hydrique. Sachant donc que l'acide chrômique est formé de 1 atôme de chrôme et de 3 atômes d'oxygène, on a déduit de ce fait que le composé chloruré doit renfermer 6 atômes de chlore, les 3 atômes d'oxygène n'ayant pu être fournis que par 3 atômes d'eau, laquelle renferme 6 atômes d'hydrogène, ou précisément la quantité nécessaire à ce dernier corps, pour produire avec 6 vol. de chlore, du chloride hydrique 3 Ħ Ɠl.

On brûle une substance organique renfermant de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone par de l'oxygène libre ou combiné; ayant constaté une fois pour toutes que chaque substance organique de ce genre est transformée en eau et en acide carbonique, on se contente d'évaluer la quantité d'acide carbonique et la quantité d'eau employées. La composition de l'eau et de l'acide carbonique étant connue, on établit, par le cal-

la quantité de carbone et d'hydrogène; quant à la
ıtité d'oxygène, elle est évaluée par différence.
ı loi de composition des sels étant établie, et sa-
t que les sels formés par des acides, les sulfates
exemple, contiennent une quantité d'acide sulfu-
e qui est telle que l'oxygène de ce dernier acide
celui renfermé dans l'oxyde comme 3 : 1, on dé-
ine la composition d'un oxyde qui ne peut être
lie par aucun autre procédé, en évaluant rigou-
ement le rapport dans lequel cet oxyde se combine
l'acide sulfurique pour former un sulfate neutre,
l'oxygène contenu dans l'acide sulfurique divisé
3, représente la quantité d'oxygène supposée être
enue dans l'oxyde.
ant de faire l'appréciation de ces diverses mé-
es, dont les résultats ont une si grande influence
les destinées de la science, rapportons quelques
s, dont, autant que possible on ne doit pas s'écar-
lans le dosage des corps.
rsqu'on désire connaître exactement la quantité
corps simple ou composé, soit en poids, soit en
me, il faut étudier attentivement les changements
ce corps est susceptible d'éprouver dans les circon-
ces mêmes où l'on est obligé de le placer pour le
ou pour le *mesurer*. S'il doit être *pesé*, cette opéra-
ne pouvant avoir lieu qu'au contact de l'air, il faut
le corps ne puisse point s'y volatiliser, qu'il n'attire
l'humidité de l'air, enfin qu'il ne se combine point
plus avec l'oxygène de l'air, et qu'il puisse facile-
t être retiré des vases dans lesquels on l'a placé.
t corps qui est susceptible de changer de poids du-
le temps de sa pesée, doit être engagé dans une com-
ison où ces inconvénients ne se représentent plus.
e combinaison doit être *définie* et avoir le poids ato-

mique le plus élevé possible; elle doit en outre pouvoir se dessécher complétement sans se décomposer, enfin, s'il se peut, ce devra être la même combinaison que celle qui a servi à isoler de la *substance* le corps que l'on veut doser. Je suppose qu'on ait à doser du soufre renfermé dans une substance; il ne pourrait que difficilement être isolé à l'état élémentaire et desséché, sans entraîner à des erreurs: c'est pourquoi il faut l'isoler dans une de ses combinaisons définies. L'acide sulfurique est une de celles qui paraît la mieux établie, mais l'acide sulfurique libre n'est pas susceptible d'une évaluation exacte, puisque, anhydre, il n'est point maniable au contact de l'air, et que, hydraté, sa composition n'est définie que lorsqu'il atteint un point d'ébullition élevé, auquel on ne peut arriver sans lui faire éprouver des pertes; le soufre devra donc se doser à l'état de sulfate, et l'on choisira à cet effet le sulfate dont la composition est la mieux définie, et qui se prête le plus facilement à une dessiccation complète. On pourrait le doser à l'état de sulfate potassique, parce que ce composé calciné au rouge est indécomposable, et que sa composition, une fois bien établie, un poids donné de ce sulfate représente assez exactement la quantité d'acide sulfurique, ou bien de soufre, qui se trouvait dans la substance soumise à l'analyse. Ce n'est cependant point là la combinaison que l'on doit choisir de préférence; il convient infiniment mieux de doser l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique ou de sulfate plombique, puisque, indépendamment des avantages que présente le sulfate potassique d'être défini et susceptible d'une dessiccation parfaite, les sulfates barytique et plombique étant insolubles, servent à la fois à l'isolement et au dosage du soufre. Son dosage, toutes circonstances égales d'ailleurs, sera d'autant plus indépendant des erreurs

auxquelles donnent lieu les pesées, que le poids atomique de ces sulfates étant plus élevé, l'erreur commise sur une pesée sera toujours divisée par la différence qui existe entre le poids atomique de ce corps et celui du sulfate plombique ou barytique, combinaisons dans lesquelles on dose le soufre.

Supposons qu'on pèse 1 gr. de soufre et que par une cause inhérente à la balance, il y ait une erreur de $\frac{1}{100}$, la même balance ne produirait plus qu'une erreur inappréciable si ce même gramme de soufre était dosé à l'état de sulfate plombique, car au lieu de peser 1 gr. il peserait 9,02; en conséquence l'erreur sur le soufre ne serait plus que de $\frac{1}{900}$.

S'il s'agit d'évaluer la quantité d'oxyde potassique renfermée dans un sel, ce ne sera ni à l'état d'oxyde potassique, ni à l'état d'hydrate, ni à l'état de carbonate, parce que ces corps sont altérables par l'air et l'humidité. Il faudrait donc faire passer l'oxyde potassique dans une combinaison susceptible d'être obtenue facilement et d'une composition définie; ce ne serait point à l'état de nitrate, parce que ces sels sont décomposables par la chaleur; ce ne serait pas non plus à l'état de phosphates, de borates et d'arséniates, parce que la composition de ces sels peut varier, mais ce serait à l'état de sulfate, composé défini, s'il a été fondu au rouge en présence d'un peu de carbonate ammonique, lequel enlève l'excès d'acide. Ce sulfate pesé avec soin, donne assez exactement la quantité d'oxyde potassique.

Enfin l'avantage que présente ce sulfate pour le dosage de la potasse, c'est que l'on peut contrôler les résultats immédiats en déterminant au moyen d'un sel barytique ou plombique, la quantité d'acide sulfurique qu'il renferme, et qui doit coïncider avec celle qu'indique la théorie pour un même poids de sulfate potas-

sique. Je suppose, enfin, qu'on ait du plomb à doser; on ne pourrait que difficilement l'isoler à l'état métallique, d'une substance qui le contiendrait sans commettre quelque erreur, mais serait-ce en combinaison à l'état d'oxyde? Celui-ci, pour être employé, devrait d'abord pouvoir être facilement isolé, ce qui n'est pas; ce même oxyde devrait également pouvoir être desséché sans s'altérer, ce qui n'est pas non plus; car quand on ne le chauffe point assez, il peut rester de l'eau, et quand on le chauffe à une température rouge obscur, il absorbe l'oxygène; il convient donc de doser le plomb à l'état salin. Le composé le mieux défini, le plus stable, le sulfate en un mot, est celui qu'on emploie.

Il y aurait à faire pour chaque corps des observations particulières, qui ne peuvent trouver place ici; cependant on peut dire d'une manière générale que parmi les corps simples, on ne peut guère doser à l'état libre que le cuivre, le mercure et les métaux précieux; le soufre et le sélénium peuvent être dosés dans de certaines circonstances; les autres sont engagés dans des combinaisons. A l'état de composés oxydés binaires on ne peut doser que des bases faibles, ou des acides faibles. Les oxydes aluminique, ferrique, cérique, chrômique, bismuthique, stannique et cuivrique; les acides silicique, borique et tungstique sont les seuls composés que l'on puisse doser ainsi. On dose rarement des corps à l'état de sulfure, et plus rarement encore à l'état de phosphure et d'arséniure, parce que les uns et les autres sont altérés, les deux derniers surtout, et parce qu'ils ne présentent pas une composition constante.

On évite aussi autant que possible les chlorures, les brômures et les iodures, parce que ces composés se combinent avec l'eau, et qu'il n'est possible de les priver de ce fluide que par une calcination, qui leur

ait éprouver des pertes, la plupart de ces combinaisons étant en partie vaporisables. Cependant quand on peut faire usage d'un chlorure pour le dosage d'une *substance*, on trouve dans ce mode de combinaison un moyen de contrôle. Ainsi, par exemple, en dosant au moyen d'un sel argentique le chlore renfermé dans le chlorure sodique on obtient par différence la quantité de métal qui se trouvait combinée avec le chlore.

Parmi les composés binaires du second ordre, on voit surtout figurer les sulfates barytique, sodique, lithique, calcique, strontique, magnésique, zincique, cobaltique, lesquels servent au dosage de leurs bases, ainsi qu'à celui de leurs acides; le résultat est presque toujours susceptible d'une vérification par l'évaluation de l'acide sulfurique qui s'y trouve.

Il est encore d'autres procédés pour le dosage des corps dans lesquels les pesées sont supprimées. Ce sont ceux qui s'exécutent à l'aide des *liqueurs titrées*, et qui par conséquent permettent d'arriver promptement au résultat désiré. Si l'on a une dissolution d'un oxyde dont on connaît rigoureusement la quantité d'oxyde sous un volume déterminé, il est évident que si cet oxyde forme une combinaison définie avec un acide, on pourra toujours, connaissant le volume employé, évaluer exactement la quantité d'acide renfermée dans une substance quelconque, pourvu qu'il existe un point qui indique la formation du composé défini que l'on veut produire. Pour les acides et pour les bases, ce point est celui de saturation; nous le nommerons le point d'*arrêt*. Quand on veut savoir quelle est la quantité de chlorure sodique contenue dans une dissolution, on verse dans celle-ci une autre dissolution contenant, sous un volume donné, un poids déterminé d'argent; en sorte que, connaissant le volume d'une dissolution ar-

gentique employé, on connaîtra aussi la quantit gent et par suite la quantité de chlore qui se tr dans la substance, parce que 1351 gr. d'argent sentent 732 gr. de chlorure sodique. Dans cette tion, il est important d'employer pour la précipit la quantité exacte de nitrate argentique, et c'est ce dique le point d'*arrêt*, qui dans ce cas-ci n'est comme quand il s'agissait des acides, le point de *ration*, mais bien celui où la liqueur ne précipite ni par le nitrate argentique, ni par le chlorure sod point auquel elle ne renferme ni un excès de n argentique, ni un excès de chlorure sodique. Qu fois on trouve le point d'*arrêt* dans l'action que le que l'on veut doser exerce sur une matière color plaçant en présence du chlore, de l'acide arséni une petite quantité d'indigo, le tout sous l'infl de l'eau, l'indigo n'est point décoloré tant qu'il l'acide arsénieux en dissolution; mais dès l'instan cet acide a passé à l'état d'acide arsénique, le chlo truit l'indigo. Si donc on connaît le volume de l arsénieux employé, on connaît aussi la quant chlore ou l'inverse.

Ce mode de dosage par *liqueur titrée* se fait en vant dans l'eau, de manière à produire 1 lit. de di tion, des quantités d'acide ou de base qui se sat ou de sels qui se précipitent les uns par les autr quantités sont entre elles comme les nombres ator (p. 43); en sorte que chaque volume de liquide en pour saturer ou pour précipiter une dissolution, pond à un poids atomique. Mais par ce moyen on doser que les acides qui forment avec les bases d saturés, et *vice versâ* pour le dosage des bases. aux sels, on ne peut évaluer la quantité de chacun qu'autant qu'ils produisent des précipités insol

Pour apprécier les différentes méthodes d'analyse ıantitative, dont nous venons d'exposer les principes, ›us ne croyons pouvoir mieux faire que de jeter un up d'œil sur les principaux travaux dont la science st enrichie. Ce que nous dirons des dosages par nthèse, c'est que, dans tous les temps, les chimistes ıt compris que ce moyen était un des plus puissants ı'ils eussent à employer pour mettre au jour quelıe vérité chimique. Lavoisier dans ses savants traux, y a toujours eu recours, et c'est à l'aide de ces ›sages qu'il a fait l'analyse de l'air, de l'eau, ainsi ı'un travail sur l'acide carbonique; il démontra d'a›rd que ce dernier est formé de carbone et d'oxygène; ıis il fit voir que non-seulement l'oxygène libre ou ntenu dans l'air, mais encore que l'oxygène renrmé dans les oxydes métalliques, est apte à s'unir au ıarbon, et à produire de l'acide carbonique en quanté correspondante au charbon et à l'oxygène qui disıraissent à l'état de gaz.

En parcourant les *Recherches physico-chimiques*, on ›it que toutes les fois que cela a dépendu des auteurs cet excellent recueil, ceux-ci ont toujours employé s dosages par synthèse. L'analyse des oxydes potassiıe et sodique, celle du chloride hydrique, et enfin l'acide arsénieux, en sont la preuve.

Le dosage par voie analytique a également été emloyé de tout temps; mais ce qui lui donne une inféorité marquée sur le dosage par synthèse, c'est qu'on e trouve pas dans l'exécution même des procédés, la ›nfirmation du résultat quantitatif auquel on arrive. suppose, par exemple, qu'on soumette à l'analyse eux dissolutions contenant un même poids d'oxyde otassique saturé de chlore, mais dont l'une se trouveıit avoir été saturée sous l'influence d'une grande

quantité d'eau, et l'autre sous l'influence d'une faible proportion de ce liquide. Dans l'un et l'autre cas, l'analyse ferait découvrir des quantités de chlore qui seraient à l'oxyde potassique comme Cl^2 : K. On conclurait donc à l'identité de ces deux dissolutions, et cependant il existerait entre elles cette différence, que l'une renfermerait un chlorite et un chlorure, et l'autre un chlorate et un chlorure (p. 82).

On a analysé plusieurs composés formés d'hydrogène et de carbone; or, en supposant que pour le faire on se soit borné au genre d'évaluation dont nous venons de faire mention, on aurait confondu en un seul corps plusieurs corps très-différents, et cela parce que tous renferment, sous une même unité de poids, des quantités égales de carbone et d'hydrogène. Si l'analyse sur l'outre-mer, faite par voie analytique, a fourni des notions sur les éléments qui constituent cette précieuse couleur, elle n'a pu que très-difficilement, convenons-en, mettre sur la trace du procédé à employer pour l'obtenir. Tous les dosages faits par cette voie analytique ont besoin d'un contrôle : aussi voit-on que tous les chimistes qui ont doté la science de quelque découverte importante, se sont imposé des moyens de vérification. Vauquelin et Klaproth, sont certes les analystes qui ont fait en ce genre les travaux les plus étendus; eh bien! ils contrôlaient toujours le résultat de leurs analyses. S'il en eût été autrement, le premier de ces savants n'aurait probablement pas découvert la glucine dans l'émeraude, et le second les alcalis dans les pierres précieuses.

M. Chevreul, dans l'analyse des principes immédiats des corps organiques, nous a fourni des modèles dont on ne peut s'écarter. Il nous a fait voir, entre autres, tout ce que pouvait sur lui l'amour de la science; la

laquelle l'astreignirent ses pénibles et longues
hes, le temps qu'il y consacra, rien ne put le
. Il saisit tous les moyens de contrôle qui lui
présentés, et il n'en fallait pas moins pour ar-
ıx heureux résultats qu'il a obtenus.
t habile chimiste, au lieu d'en agir ainsi, s'était
 méthodes indirectes sans contrôle pour abré-
travail, je le demande, la science se serait-elle
 de tous les faits importants dont elle est rede-
M. Chevreul? Saurait-on, par exemple, que
en se saponifiant, se transforme en des produits
somme représente une quantité plus grande
le de la matière employée, et qu'il y a fixation
ertaine quantité d'eau dans un état quelconque?
abitude de récapituler la somme des produits
ı obtient comme résultat d'une analyse, et d'en
er le chiffre représentant les éléments avec celui
atière employée, cette habitude, dis-je, a plus
nce, qu'on ne le suppose d'abord, sur les dé-
es chimiques en général; et les travaux de nos
en sont un éclatant témoignage.
néthodes indirectes ne se sont introduites dans
 quantitative que depuis que la théorie des
ions définies est devenue en quelque sorte, si
t s'exprimer ainsi, le catéchisme du chimiste.
ement employées d'abord pour déterminer la
ition de certains composés (oxydes aluminique
ue, magnésique et yttrique) dont les éléments
vaient être dissociés par aucun autre moyen
lors, ou pour corroborer des évaluations syn-
s ou analytiques, ces méthodes indirectes ont
séduit par le charme de leur simplicité et de
ginalité Les chimistes qui les ont introduites
t servi avec beaucoup de succès, mais presque

toujours, il faut le dire, plutôt pour contrôler des a
lyses faites par d'autres voies, que pour en tirer
conséquences directes: c'est ce dont on peut juger
les travaux de MM. Gay-Lussac et Thénard, Berzéli
Chevreul et Dulong. Ce dernier, en particulier, a
voir l'heureux parti qu'on peut tirer de l'emploi
sonné de ces méthodes indirectes, dans les recher
qu'il a faites sur les composés du phosphore.

La composition assignée aux acides du phosp
laissait beaucoup à désirer; car des chimistes, tels
MM. Berzélius, Davy, Thénard et Thomson, arriva
à des résultats contradictoires. M. Dulong imagina
une méthode au moyen de laquelle on devait é
toute erreur; cette méthode consistait à établir, p
synthèse, la quantité de chlore que peut absorbe
poids donné de phosphore, en passant, soit à l'ét
chloride phosphoreux, soit à l'état de chloride p
phorique. Cela fait, se fondant sur la compositio
l'eau, et sur ce que, en opérant la décompositio
ce liquide en présence du chloride phosphorique
du chloride phosphoreux, il se forme du chlorid
drique et de l'acide phosphoreux, ou de l'acide p
phorique, ce savant détermina la quantité de
ride hydrique formé, par la décomposition au m
de l'eau, d'un poids déterminé de chloride pho
reux ou de chloride phosphorique. Cette quantit
chloride hydrique lui étant connue, M. Dulong ca
la quantité d'hydrogène fournie par l'eau décomp
quantité qui devait être à celle de l'oxygène fixé s
phosphore qui avait passé à l'état d'acide phosph
ou phosphorique, en volume :: 2:1, en poids
48:100 d'oxygène. C'est ainsi que M. Dulong dém
que l'acide phosphorique renferme 2 at. de phos
et 5 at. d'oxygène, et l'acide phosphoreux 2 at. de

phore et 3 at. d'oxygène. Depuis le travail de M. Dulong, on a fait souvent à l'analyse l'application du principe de la décomposition de l'eau, dont il a su le premier tirer parti; mais on a généralement supprimé la première partie de sa méthode, qui est cependant la plus indispensable, pour ne faire usage que de la dernière, plus courte, mais aussi plus sujette, lorsqu'on l'emploie seule, à entraîner dans de graves erreurs. C'est pour cette raison que, pendant plusieurs années, on a vu figurer dans le groupe des corps composés, plusieurs combinaisons illusoires, dont à l'heure qu'il est l'existence est niée. On a pris d'abord pour des combinaisons de chlore et de chrôme, de chlore et de tungstène, de chlore et de molybdène, des composés renfermant réellement de fortes proportions d'oxygène, et cela parce qu'en se décomposant par l'eau, elles donnent naissance à du chloride hydrique, à de l'acide tungstique, chrômique et molybdique; or ces derniers renfermant 3 at. d'oxygène, on supposa que les chlorides devaient contenir 6 at. de chlore. Il est encore un bon nombre de composés du même genre, dont la composition n'est pas mieux établie. C'est surtout à des recherches de chimie organique, que ces méthodes d'analyse *indirectes* sont maintenant appliquées, non-seulement pour établir les rapports qui existent entre les principes immédiats d'un organe, mais encore pour établir le rapport des éléments constitutifs de ce principe immédiat.

Il est peu de chimistes qui veuillent s'astreindre à la pénible tâche que s'était imposée le savant, qu'à juste titre on peut appeler le fondateur de l'analyse des principes immédiats organiques. Dans les temps où nous sommes, on veut gagner du temps, aller vite; l'on va bien jusqu'à constater le nombre et la qualité des produits renfermés dans une substance, mais on

passe sous silence leurs quantités respectives, et une équation de chiffre, que l'on confond avec une équation de fait, vient apporter la sécurité et la conviction dans l'esprit de l'opérateur. Aussi la science, quoiqu'en s'enrichissant de faits nouveaux, semble parfois s'arrêter dans sa marche, au lieu de prendre un nouvel essor. Faut-il s'étonner qu'il en soit ainsi, et que des hommes vraiment distingués, puissent se complaire dans l'emploi de ces méthodes indirectes? Non certes, car cela dépend en partie de la nature des sujets que l'on traite et des éléments sur lesquels on opère. En effet, lorsqu'on se livre à l'analyse des substances d'origine organique, on expérimente sur des corps formés de trois ou de quatre éléments qui, étant les mêmes, peuvent, sous une infinité de formes et d'arrangements, passer inaperçus. Rien ne vient alors, en rectifiant notre jugement, nous obliger à chercher une marche plus certaine, à reprendre, s'il est nécessaire, le sentier que nous ont frayé nos devanciers; sentier duquel nous nous sommes peut-être écarté, plutôt par amour-propre, que dans un but d'utilité pour la science.

En partant du principe qui avait dirigé Lavoisier dans l'analyse de quelques substances organiques, MM. Gay-Lussac et Thénard imaginèrent une méthode rationnelle pour ce même genre d'analyse; et ainsi que l'avait fait avant eux Lavoisier, ces deux illustres chimistes transformèrent en eau et en acide carbonique, au moyen d'une combustion, la *substance* organique soumise à l'analyse; mais pour éviter les erreurs qui pouvaient résulter d'une combustion incomplète opérée dans l'oxygène, ainsi que le faisait Lavoisier, ils eurent l'idée de faire usage du chlorate potassique. Au moyen de ce sel, employé en quantité déterminée, il leur fut possible de connaître exactement le volume

ne absorbé. On voit en effet qu'en brûlant une
ıce organique, elle passe à l'état d'eau et d'acide
ique avec accompagnement de l'oxygène qui n'a
té employé; l'absorption de l'acide carbonique
potasse, fait connaître le volume de ce gaz, en
temps que celui de l'oxygène excédant; le vo-
e ce dernier retranché du volume total d'oxy-
ırni par le chlorate potassique, donne pour diffé-
oxygène employé; celui-ci ajouté au poids de
ınce analysée, on a toutes les données nécessaires
ɔnnaître le rapport des éléments qui doivent
ésenter. Pour cela il suffit de retrancher du
e la substance, celui de l'acide carbonique, et
ence représente la quantité d'eau au moyen
elle on calcule l'hydrogène. Le volume d'acide
que fait connaître celui du carbone; enfin à la
qui représente la quantité de carbone et d'hy-
, l'on ajoute la quantité d'oxygène nécessaire
présenter le poids de la *substance* employée.
celle-ci ne renferme point d'oxygène, les poids
lu carbone, de l'acide carbonique et de l'hy-
de l'eau, représentent le poids de la substance.
l en est autrement, il y a une différence qui
ıte exactement la quantité d'oxygène existant
substance. Si cette dernière ne renferme que
gène et du carbone, le poids de l'acide carbo-
moins le poids du volume d'oxygène employé,
ıte le poids de la matière analysée.
ette méthode, MM. Gay-Lussac et Thénard ob-
les résultats si exacts, que jusqu'à ce jour leurs
n'ont subi aucune modification. Ces succès té-
ıt aussi hautement en faveur du talent distin-
es chimistes qu'en faveur de la méthode qu'ils
ie. Ils disent eux-mêmes que l'exactitude d'une

analyse consiste surtout dans la précision des instruments et des méthodes que l'on emploie. A l'heure qu'il est, cette méthode n'est plus en usage; car généralement l'on substitue l'oxyde cuivrique ou le chrômate plombique au chlorate potassique. M. Gay-Lussac s'est servi de ce premier corps pour analyser les cyanures, les composés azotés étant d'une combustion difficile par le chlorate potassique. Il nous semble que M. Chevreul, en employant l'oxyde cuivrique, est resté fidèle au principe que doit suivre un véritable analyste; puisqu'il s'est attaché à évaluer par des pesées la quantité d'oxygène fourni à la *substance* par l'oxyde cuivrique. Prout et Serrulas ont également employé la même marche, mais en se servant d'appareils un peu différents. Depuis quelques années cette méthode a été simplifiée; car on se contente à présent de brûler la *substance*, après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour la purifier et la dessécher, ainsi que l'oxyde cuivrique employé. On dose l'eau et l'acide carbonique, en les absorbant; le premier par du chlorure calcique, et le second par une dissolution d'hydrate potassique. La quantité d'eau représente la quantité d'hydrogène, et la quantité d'acide carbonique représente celle du charbon. Quant à l'oxygène, il est dosé par différence. Or, une marche semblable est en opposition avec les principes les mieux fondés de l'analyse. Un dosage par différence ne peut guère inspirer de confiance, et encore moins dans le cas particulier qui nous occupe, puisque de l'eau adhérente à la substance soumise à l'analyse, peut s'ajouter et être pesée avec l'eau fournie par la combustion, et qui doit servir à évaluer la quantité d'hydrogène. Cette méthode pèche contre le principe du *dosage en volume* énoncé et mis en pratique par MM. Gay-Lussac et Thénard, et, en

outre, chaque jour elle conduit à des contradictions, je ne dirai pas seulement entre des observateurs différents, mais encore dans les résultats obtenus par le même chimiste. Les tentatives que font un si grand nombre de chimistes, en vue d'apporter quelques modifications à cette méthode, ou de lui en substituer une autre, ne sont-elles pas une preuve convaincante qu'elle laisse quelque chose à désirer? Au reste, si on en pouvait encore douter, les aveux de M. Liebig, qui s'en est servi avec tant de succès dans quelques circonstances, seraient de nature à entraîner la conviction. Ce chimiste distingué, dans son ouvrage intitulé *Instructions sur l'analyse des corps organiques*, reconnaît que les résultats d'une analyse doivent être corrigés: pour le carbone, d'une certaine quantité d'acide carbonique ajouté à celui que l'on dose, et pour l'hydrogène d'une certaine quantité d'eau que l'on retranche de celle qui est pesée (p. 19 et 21).

Il reste à savoir comment dans un dosage par différence M. Liebig a pu évaluer les pertes d'une analyse, et partant le résultat normal. Malgré tous les services que cette méthode de dosage par différence a rendus à la science, nous ne pouvons nous empêcher d'éprouver pour elle une espèce d'éloignement, car il nous semble, qu'elle peut être un obstacle aux progrès futurs de la chimie auxquels nous croyons avec confiance. Rien ne nous prouve qu'il soit absolument vrai que les substances organiques sont formées d'hydrogène, d'oxygène, de carbone et d'azote; c'est un fait que nous acceptons, parce qu'il est la mesure de la puissance des agents dont nous faisons usage. On pourrait citer une foule d'exemples qui démontreraient dans combien de circonstances importantes l'analyse quantitative directe est venue redresser les erreurs commises dans

l'analyse qualitative. Or la marche que l'on suit dans l'analyse organique, en dosant l'oxygène par différence, exclut toute rectification de ce genre: aussi tout corps étranger aux éléments connus, qui ne pourra être décelé, ou qui ne le sera que difficilement par les essais préliminaires que l'on fait subir à une substance organique, avant de la soumettre à l'analyse, viendra se confondre avec l'oxygène et sera dosé comme tel.

D'après ces réflexions on comprendra que nous ayons cherché à notre usage, une autre méthode d'analyse élémentaire des substances organiques. Après quelques vaines tentatives, nous nous sommes arrêté à l'emploi du sulfate mercurique comme agent oxydant. La réduction de ce sel par le carbone et l'hydrogène se faisant simultanément sur sa base et sur son acide, tout le carbone passe à l'état d'acide carbonique en produisant un volume égal d'acide sulfureux, et l'hydrogène de la substance passe à l'état d'eau en dégageant un volume d'acide sulfureux égal à la moitié de celui de l'hydrogène. Quand la substance renferme de l'azote, celui-ci reste pour résidu et accompagne les acides sulfureux et carbonique, à moins que la substance azotée, au lieu de s'oxyder et de se détruire ensuite, ne fasse qu'absorber de l'oxygène, comme cela a lieu avec le tartrate et le citrate ammonique. Voici les différents cas qui peuvent se présenter en faisant l'analyse d'une substance par cette méthode : 1° quand la substance renferme du carbone de l'oxygène et de l'hydrogène dans la proportion pour former de l'eau, on obtient des volumes égaux d'acides carbonique et sulfureux; 2° quand la substance renferme du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans les proportions pour former l'eau, plus une certaine quantité d'hydrogène, on obtient des volumes égaux d'acides carbonique et sulfureux, ainsi

que de l'acide sulfureux en excès, dont le volume multiplié par deux représente le volume d'hydrogène renfermé dans la substance; 3° quand la substance renferme du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans les proportions pour former de l'eau, plus un excès d'oxygène, on obtient des volumes égaux d'acides carbonique et sulfureux, ainsi qu'un excès d'acide carbonique dont le volume représente celui de l'oxygène en excès ; 4° enfin, quand l'azote fait partie de la substance, il reste pour résidu, mais ne change rien aux résultats ci-dessus. Dans tous les cas, les gaz sulfureux et carbonique s'analysent par une solution concentrée et acide de chrômate potassique.

Par ce mode d'analyse qui a fait le sujet d'un mémoire que nous avons adressé à l'Académie des sciences[1], nous avons été à même de rectifier un grand nombre d'analyses et d'en confirmer d'autres. Avant de terminer ce sujet, disons que nous avons pu tirer partie de l'action oxydante de l'eau pour vérifier la composition de plusieurs substances organiques, et cela en calcinant ces dernières en présence d'un grand excès d'hydrate potassique. L'eau se trouve décomposée, tout le carbone se transforme en acide carbonique, lequel est accompagné de l'hydrogène de la substance, et de l'hydrogène de l'eau décomposée, excepté les cas où il se produit un carbure hydrique huileux, qui accompagne l'hydrogène, et qui résiste à l'action oxydante de l'eau. Ce moyen de vérification présente ce grand avantage de fournir un volume considérable de gaz avec un petit volume de matière employée.

[1] Depuis la publication de ce mémoire, nous avons apporté une grande amélioration dans la partie de l'appareil qui sert à mesurer les gaz ; amélioration qui fera prochainement le sujet d'un mémoire.

CHAPITRE XVIII.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR QUELQUES POINTS DE THÉORIE CHIMIQUE.

378. Dans les chapitres précédents, en examinant les principaux phénomènes chimiques, nous avons écarté autant que possible les discussions théoriques, ne voulant nous y livrer qu'à la fin de ce travail. Qu'on ne s'étonne donc pas qu'elles trouvent place en cet endroit, puisqu'elles ont principalement pour but de justifier, en partie du moins, les idées nouvelles que nous avons émises sur la constitution moléculaire des corps.

S'il est vrai que certaines personnes fassent marcher la théorie avant les faits, tandis que d'autres tiennent compte des faits seulement sans égard pour la théorie, n'est-il pas vrai aussi que les faits, qui ne sont point liés et coordonnés, sont aussi dangereux pour la science que le sont les théories isolées qui n'ont aucun fait pour appui? Il y a donc entre ces deux extrêmes une limite intermédiaire qui nous a paru préférable aux deux autres, et que nous nous sommes efforcé de trouver, mais dans laquelle nous n'osons cependant pas nous flatter d'être toujours scrupuleusement resté, tant des écarts de ce genre sont faciles à commettre et passent aisément inaperçus.

Les théories chimiques sont divisibles en deux ordres qu'on ne doit point confondre : les unes s'appliquent à la cause qui détermine les actions chimiques ; les autres, plus ou moins générales, selon le nombre des faits qu'elles embrassent, s'appliquent aux phénomènes qui accompagnent les combinaisons chimiques.

premières ne doivent point nous occuper; car l'état actuel des choses, quel avantage y aurait-il loir prouver que c'est à l'*affinité* plutôt qu'à l'*élec-* que sont dues les actions chimiques? L'une et e de ces forces sont insuffisantes, puisqu'il fau- ou les interpréter dans tous les sens ou admettre ence d'une classe nombreuse de phénomènes anor- , ou bien enfin supposer une force auxiliaire *oc-* la force *catalytique*, pour pouvoir les envisager ie cause de l'action chimique.

'il y ait une cause qui maintient les corps en équi- quand ils se trouvent en présence les uns des au- et que cette cause soit la même que celle qui régit ers entier, c'est ce dont il ne nous est pas permis de r. Mais définir cette cause, la nommer, prouver ut qu'elle est de tel genre plutôt que de tel autre, nous paraît tout à fait impossible. Le principe action, admis pour expliquer l'équilibre des corps es, ne peut pas se vérifier dans les réactions chi- es, parce que dans celles-ci le mouvement de la ma- n'a lieu que sur des parties invisibles; que ces der- , si elles sont tenues à distance, le sont d'une ma- insensible et inappréciable, non-seulement à nos mais aussi à l'aide même des instruments les plus tionnés. Aussi toutes les forces particulières que ourrait adopter pour l'explication des phénomè- himiques seront toujours insuffisantes pour don- raison de ce nombre prodigieux de phénomènes parence opposés, et qui conduisent forcément à ttre le principe chimique suivant : *Tout phéno- effectué dans un sens pourra toujours se reproduire un sens opposé, et cela souvent par le plus léger gement survenu dans les conditions de l'expérience.* is nous occuper de la véritable cause qui déter-

mine l'action chimique, puisque cette question n'est pas susceptible d'être résolue, passons en revue les principaux systèmes émis pour l'explication des phénomènes qui accompagnent l'action chimique. Ces systèmes s'appliquent, 1° aux rapports simples qui existent entre les corps lorsqu'ils viennent à se combiner; 2° à la chaleur qui se développe pendant la combinaison; 3° à l'état dans lequel se trouvent les corps dans une combinaison.

Les combinaisons chimiques se font-elles entre des particules pondérables définies ou indéterminées des corps? Telle est la question que se sont faits les chimistes dès le moment où la chimie s'est établie sur des bases solides, sur l'expérience, en un mot. Il serait donc inutile de vouloir chercher, dans une époque antérieure à celle où a paru Lavoisier, des expériences entreprises en faveur de ce principe, puisque c'est à cet illustre chimiste que nous devons de savoir raisonner à l'aide de la balance. Quand on voit ce savant, en parlant des combinaisons du soufre avec l'oxygène, s'exprimer ainsi qu'il suit : « *Ces deux acides ont chacun leur degré de* « *saturation; le premier constitue l'acide sulfureux, le* « *dernier constitue l'acide vitriolique sans qu'il y ait au-* « *cun intermédiaire entre le soufre et l'acide sulfureux,* « *entre l'acide sulfureux et l'acide vitriolique, et pour* « *convertir l'un dans l'autre, il suffit d'ajouter du prin-* « *cipe oxygine à l'acide sulfureux et d'en retrancher à* « *l'acide vitriolique*[1], » on se demande si réellement, comme on l'a avancé, Lavoisier n'avait pas eu même le pressentiment des proportions définies dans les combinaisons des corps.

Quoique la question qui nous occupe ait fixé très-longtemps l'attention des chimistes en général, ce

[1] *Mémoires de l'Académie*, 1782, p. 533.

est que depuis une vingtaine d'années qu'elle a paru mme résolue aux yeux d'un certain nombre d'entre x, et cela parce que le principe des combinaisons finies a été d'abord combattu dans quelques-unes ses conséquences par la puissante autorité de M. Berollet. Ce n'est donc qu'après bien des efforts, et surut, grâce aux travaux de MM. Berzélius, Gay-Lussac, lton et Proust, que le principe des combinaisons finies a été généralement admis. Tant qu'il n'a été estion que du principe en lui-même, tous les chiistes sont tombés d'accord; mais ils ne l'ont plus été rsqu'il s'est agi d'évaluer le poids et le nombre relaf des atomes. Il en est qui, partant de l'hypothèse de Ampère, d'après laquelle il devrait exister un même ombre d'atomes, dans des volumes égaux de gaz et à alité de condition, il en est, dis-je, qui se sont efforcés faire passer les corps à l'état de vapeur, parce que, lon eux, le volume de cette dernière une fois déteriné doit fournir le nombre et le poids relatif des omes, en exécutant les opérations rapportées à la ge 39. Qu'est-il résulté de toutes ces expériences, ce n'est qu'en supposant même toutes ces évaluations stes, ce que nous sommes loin de croire, ces volumes fournissent nullement les nombres, ainsi que les ids relatifs des atomes, mais bien des nombres qui présentent *des groupes atomiques?* Si l'on voulait acter comme vrais les résultats obtenus d'expériences tes dans ce but par MM. Dumas et Mitscherlich, il faudrait rien moins que reconnaître au phosphore poids atomique, double de celui que nous lui attrions par d'autres moyens, et au soufre un poids atoque triple. Que deviendraient alors les analogies frapntes qui résultent de la comparaison faite, sous le pport de la composition, des combinaisons de l'hy-

drogène avec l'oxygène et avec le soufre, des combinaisons de l'hydrogène avec le nitrogène et le phosphore? Au reste, nous avons fait voir (p. 253) que le rapport qui pouvait exister entre la distance des particules de deux corps liquides, cessait d'être le même lorsque les corps se trouvent à l'état de vapeur. Les observations remarquables de M. Dumas sur les carbures hydriques, lesquels ne diffèrent les uns des autres que par des modes différents de condensation; celles non moins intéressantes de ce même chimiste sur les volumes de vapeur d'éther oxalique et sulfurique, prouvent suffisamment aussi qu'il n'y a que peu de probabilité pour que, à l'aide du volume de vapeur d'un corps, on puisse évaluer exactement le nombre relatif des atomes.

Les chaleurs spécifiques, employées par MM. Dulong et Petit, pour déterminer le nombre et le poids relatif des atomes (p. 267), ne fournissent pas de nombres plus exacts et plus à l'abri d'une critique que ne le sont les nombres que pourrait nous fournir la vapeur des corps; car il en est de ces derniers qui, comme l'argent et le plomb, le tellure et le soufre, présentent les analogies chimiques les plus grandes, mais dont les chaleurs spécifiques sont telles, qu'elles conduisent à des poids atomiques, qui sont pour le tellure et l'argent moitié de ceux qu'on leur reconnaît par d'autres procédés. Le tellure, pour être comparable avec le soufre; l'argent, pour être comparable avec le plomb, devraient avoir l'un et l'autre un poids atomique double.

On est parti d'autres considérations pour établir le nombre et le poids relatif des atomes. M. Berthollet a démontré par expérience, que les sulfates ferreux et cuivrique pouvaient s'échanger dans une combinaison et être mélangés en une infinité de proportions, sans que la forme de ces deux sulfates fût changée. De son

côté, M. Gay-Lussac a constaté qu'on pouvait introduire à volonté du sulfate ammonique dans l'alun, sans pour cela changer la forme de l'alun obtenu par le sulfate potassique. En cherchant à savoir en vertu de quelle cause les corps pouvaient ainsi s'échanger, M. Mitscherlich a cru pouvoir l'attribuer à une identité dans la forme des atomes, ce qui le conduisit à poser le principe ci-après : « *Le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline; et la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes.* » On ne peut pas prétendre que ce principe soit vrai dans toutes ses conséquences; car l'on fait cristalliser du nitrate plombique avec du nitrite, sans changer la forme de ces corps, et cependant le premier de ces sels renferme 7 at. et le second 9. On peut faire cristalliser de l'alun sans en changer la forme, en remplaçant le sulfate potassique par le sulfate ammonique. Or, je le demande, dans ces deux derniers sels existe-t-il le même nombre d'atomes? Dans le sulfate potassique on reconnaît $SO^3 KO$, c'est-à-dire 6 at., dans le sulfate ammonique $SO^3, H^8 N^2 O$ ou 15 at. Les sulfates cuivrique et ferreux cristallisent de la même manière, et cependant ils n'ont point la même composition, puisque l'un est exprimé par $\dddot{S}\dot{Fe} + 6H^2 O$, et l'autre par $\dddot{S}\dot{Cu} + 5H^2 O$.

Si ce principe de M. Mitscherlich était vrai dans l'acception qu'il lui a donnée, l'on ne verrait pas l'hypermanganate barytique $BaO Mn^2 O^7$, qui renferme 11 at., cristalliser de la même manière que le sulfate sodique anhydre, $SO^3 Na O$, qui en renferme 6. Je sais bien que pour éluder ces difficultés on a supposé qu'il n'y avait pas de prédisposition dans le groupement de ces derniers, et que, remontant aux éléments, on a arbitraire-

ment doublé l'atome du sodium, pour représenter le sulfate sodique par SoO^8S^2, puis, par une équation de chiffre, on a établi une analogie entre ce composé et l'hypermanganate barytique Ba O^8Mn^2.

Nous croyons qu'on emploierait vainement tous les moyens du même genre pour soutenir la théorie de M. Mitscherlich; car l'expérience prouve, 1° qu'un même corps peut cristalliser avec des formes diverses; 2° que des corps paraissant contenir le même nombre d'atomes cristallisent d'une manière différente; 3° et enfin que d'autres corps renfermant des nombres d'atomes différents cristallisent cependant de la même manière; il faut donc que l'échange qui se fait entre les corps ne soit pas uniquement dépendant du nombre des atomes, ainsi que l'avait avancé M. Mitscherlich; d'où l'on doit conclure que ce moyen de déterminer les atomes ne peut s'appliquer que dans quelques cas particuliers. Enfin, il est encore une autre méthode dont on s'est servi pour établir le poids relatif des atomes: elle consiste à faire passer un corps simple, dont on veut connaître le poids atomique, à l'état de composé salin dans lequel il fait fonction d'acide ou de base. Ce composé salin obtenu, on évalue la quantité d'acide et de base, et par la proportionnalité des bases et par celle des acides dans les sels, on détermine le nombre qui doit lui être affecté.

Ce genre de détermination reposerait, d'après M. Dumas, « *sur l'existence d'une propriété générale et constante, la neutralité, qui rend toujours comparables des acides, des bases et des sels.* » Si les acides avec les bases, et réciproquement les bases avec les acides, pouvaient tous former des composés salins saturés, et s'il était possible de découvrir dans leurs sels ce point de neutralisation, il y aurait peu d'observations à faire relativement à ce moyen d'évaluation des poids atomiques.

Mais malheureusement il n'en est point ainsi, et si l'on voulait partir de la neutralité du carbonate potassique pour établir le poids atomique du carbone, on commettrait une grave erreur; car le carbonate saturé renferme deux équivalents d'acide carbonique. Il en serait encore ainsi, si l'on voulait partir de la neutralité pour établir, au moyen du sulfate cuivrique, le poids atomique du cuivre; car on n'atteindrait jamais ce but. Ne perdons point de vue qu'il n'est qu'un petit nombre de bases qui puissent former avec les acides des sels saturés, et encore le nombre de ces acides est-il très-limité; aussi, ce que l'on prend aujourd'hui pour un équivalent pourra être envisagé demain pour un demi ou pour deux équivalents, suivant que l'observateur s'arrêtera à tel ou tel point de son opération pour établir la neutralité du sel qu'il étudie. Comme les sels *neutres* sont saturés, acides ou basiques (p. 175), on peut se trouver dans un grand embarras.

379. *Chaleur développée pendant la combinaison.* Ayant fait une étude particulière de l'action qu'exerce l'oxygène sur les corps, ainsi que de la chaleur qui se développe au moment de la combinaison d'un certain nombre d'entre eux, Lavoisier fut naturellement conduit, par les expériences de Black sur le calorique latent, à émettre une théorie au moyen de laquelle la chaleur qui se dégage pendant la combinaison pouvait être expliquée. D'après Lavoisier, cette chaleur devait être attribuée au changement d'état qu'éprouvent les corps lorsqu'ils entrent en combinaison, et c'est ainsi qu'il se rendait compte du développement de la chaleur produite par la combustion du phosphore dans l'oxygène, chaleur plus intense que celle que produit l'hydrogène, parce que, dans le premier cas, le produit de la combinaison est solide (l'acide phosphorique), et

que dans le second il est liquide (l'eau). Mais de ce que le phosphore est solide et l'hydrogène gazeux, d'après la théorie de Lavoisier, on aurait dû obtenir une plus grande quantité de chaleur avec l'hydrogène qu'avec le phosphore, et cependant c'est le contraire qui a lieu. Des faits assez nombreux ont fait naître du doute sur la valeur de cette théorie, et l'on s'est demandé d'où pouvait provenir la grande quantité de chaleur développée par la combustion des matières inflammables avec le nitrate et le chlorate potassique; car, pour l'explication de ce phénomène, on ne pouvait partir du changement d'état que subit l'oxygène, puisque ce corps existe, à l'état solide, dans le chlorate et le nitrate potassique.

Cette théorie, d'après laquelle on attribuait au changement d'état de l'oxygène la chaleur produite pendant la combinaison, étant insuffisante, on chercha à lui en substituer une autre, qui prit son point d'appui dans les phénomènes électriques. Les effets de la décharge d'une batterie électrique; l'électricité développée dans les actions chimiques; la belle expérience de Davy sur l'incandescence du charbon, établissant dans le vide la communication entre les deux pôles d'une pile; enfin tous ces beaux et admirables résultats attirèrent puissamment l'attention des physiciens et des chimistes, qui cherchèrent à les faire servir à l'explication de la chaleur développée pendant les combinaisons chimiques. M. Berzélius, passant en revue les diverses circonstances où une décharge électrique produit des phénomènes semblables à ceux que l'on obtient par l'effet de la chaleur appliquée directement, se demanda s'il ne convenait pas d'attribuer à une même cause des phénomènes identiques, et partant d'attribuer à l'effet électrique qui a lieu au moment où les corps se combinent toute la chaleur qui se développe. Voici les conclusions aux-

quelles M. Berzélius a été conduit. Il dit « *que dans toute combinaison chimique il y a neutralisation des électricités opposées, et que cette neutralisation produit le feu de la même manière qu'elle le produit dans les décharges de la bouteille électrique, de la pile électrique et du tonnerre, sans être accompagnée dans ces derniers phénomènes d'une combinaison chimique.* »

L'illustre auteur de cette *Théorie de la chaleur*, dit aussi : « *qu'une théorie n'est qu'un moyen de se représenter l'intérieur des phénomènes.* » Il ne se dissimula pas les objections qu'on pouvait faire à sa théorie, puisqu'il les signala. Ainsi par exemple, il ne sembla pas possible à M. Berzélius d'expliquer d'après elle le développement de chaleur qui a lieu par la décomposition du suroxyde hydrique au moyen de l'oxyde argentique, du chloride et iodide nitreux par le choc. Ce savant termine par des réflexions qui ne peuvent sortir que de la plume d'un homme aussi distingué que lui et aussi véritablement attaché aux intérêts de la science. Il fait observer « *que l'explication qu'il vient de donner du phénomène de la chaleur, en disant qu'elle provient de la réunion des électricités, pourrait bien n'être pas conforme à la réalité. Cependant,* dit-il, *nous essayerons de tirer parti de cette hypothèse pour expliquer les différents phénomènes qui se présentent, jusqu'à ce qu'on en propose une autre qui s'accorde mieux avec les faits.* »

En résumé, de l'examen des faits et de l'aveu même de M. Berzélius, l'on n'a aucun moyen de s'expliquer le phénomène de la chaleur qui se développe durant les réactions chimiques.

380. *État des corps dans les combinaisons.* Si toutes les combinaisons pouvaient n'avoir lieu qu'entre deux corps et en une seule proportion, le sujet qui va nous occuper ne pourrait pas faire l'objet d'un examen par-

ticulier; mais comme il en est autrement, et que plusieurs corps peuvent se trouver réunis en plusieurs proportions, nous devons examiner si les différentes combinaisons du manganèse avec l'oxygène par exemple, doivent simplement être représentées par l'union de 1 at. de manganèse combiné avec 1, 2, 3 at. d'oxygène ou 2 at. de manganèse combiné avec 3, 5 et 7 at. d'oxygène. Cette question sur l'état des corps dans les combinaisons a déjà été traitée indirectement par les fondateurs de la nomenclature chimique, lorsqu'ils ont créé les règles de dénomination des sels en général.

Par la combinaison de l'acide sulfurique avec de l'oxyde cuivrique, on obtient du sulfate cuivrique, c'est-à-dire un sel cristallisé, dans lequel se confondent les caractères physiques de l'oxygène, du cuivre et du soufre, ainsi que de l'eau, qui sert de principe constituant au sulfate cuivrique cristallisé. Convient-il d'admettre que les trois composés: l'acide sulfurique, l'oxyde cuivrique et l'eau, qui ont donné naissance à ce sel, s'y trouvent juxtaposés; ou bien faut-il supposer que, par la combinaison, les éléments de ces trois composés (eau, acide sulfurique et oxyde cuivrique) n'ont plus conservé d'arrangement, et qu'ils viennent se grouper pour former un sel, dans lequel on ne doit plus admettre que de l'*oxygène,* du *cuivre,* du *soufre* et de l'*hydrogène?*

Cette dernière manière de voir, que nous ne pouvons partager, a des partisans, en tête desquels se trouve M. Baudrimont; ce chimiste par des observations géométriques nombreuses, faites sur des cristaux, ainsi que par des considérations mathématiques, a cherché à prouver qu'il y a *au moins inutilité* d'admettre dans une combinaison, un arrangement entre les atomes des corps élémentaires d'un composé quelconque.

genre de question n'étant pas susceptible de dé-
tration, puisqu'aucune expérience ne peut nous
er que les éléments d'une combinaison ont tel
arrangement moléculaire, on ne s'étonnera pas
ous ayons adopté celle de ces deux opinions qui a
faveur le plus de preuves expérimentales; celle
n quelque sorte, a été tacitement adoptée par les
rs de la *Nomenclature chimique*. En effet, quand
ivants ont donné à la combinaison de l'acide
ique avec l'oxyde cuivrique, le nom de *sulfate
que*, n'ont-ils pas pour ainsi dire reconnu, que
e sel il y a de l'oxyde cuivrique uni avec de l'acide
ique? Cette dénomination paraît d'autant plus
qu'on ne peut combiner le cuivre avec l'acide
ique, et que, si à l'aide de ces deux corps on
it cependant ce sulfate, ce n'est qu'autant que
sulfurique éprouve une décomposition en cédant
xygène; si l'on obtient encore avec le soufre et
vre du *sulfate cuivrique*, ce n'est que lorsqu'on
ces éléments à l'air, et qu'on se place dans les
tions où l'acide sulfurique peut exister. Enfin, si
reporte, 1° à la décomposition de ce sulfate par
leur, et à la nature des éléments qui prennent
nce; 2° à sa décomposition par les bases puissan-
ui en déplacent l'oxyde cuivrique, en un mot
éactions par lesquelles on peut mettre en évi-
l'acide sulfurique, ne trouve-t-on pas des preu-
ombreuses en faveur d'un arrangement molé-
e? Je sais bien que l'on peut présenter des faits
araissent contraires à cette opinion; tel est par
le le déplacement du cuivre dans le sulfate cui-
au moyen d'une lame de zinc. Mais de ce qu'un
nal étudié peut-être) est contraire à une opinion
st vérifiée par un grand nombre d'expériences,

est-ce une raison pour la rejeter et pour en adopter une toute opposée? Entre ces deux opinions contraires, l'une admettant un arrangement entre les molécules des corps, l'autre rejetant tout arrangement entre ces dernières, il s'en est formé une mixte, que partagent des chimistes très-distingués, lesquels admettent dans les atomes des substances organiques, un arrangement, une prédisposition qu'ils rejettent cependant quand il s'agit des substances inorganiques.

Beaucoup de chimistes, comme nous le verrons plus loin, se sont occupés de l'arrangement des éléments dans les substances organiques, et, disons-le, un grand nombre d'entre eux, ne comprenant pas toujours la portée de ces questions, se sont peut-être moins occupés des avantages que la science pouvait tirer de travaux entrepris dans cette direction, que du besoin de présenter quelques faits sous un point de vue nouveau et souvent tellement circonscrit, qu'on se trouve finalement dans la nécessité de créer des théories nouvelles pour chaque phénomène isolé que l'on a étudié; ces théories sont exceptionnelles au point qu'elles s'appliquent à peine aux faits qui leur ont donné naissance; or, je le demande, une marche semblable sert-elle les intérêts de la chimie?

Selon Lavoisier, l'oxygène, en se combinant avec les différents corps simples, devait former les acides et les bases; mais la découverte de la nature des principes constituants de l'ammoniaque prouva tout ce qu'avait d'exclusif l'admission de ce principe. Le rôle de l'ammoniaque, base salifiable très-puissante, ne renfermant point d'oxygène, y était opposé, et cela d'autant plus que cette base se combine avec les acides pour donner naissance à des sels comparables à ceux que l'on obtient en combinant les mêmes acides avec

es oxydes potassique, sodique et lithique. Les immorels travaux de Davy nous ayant fait connaître la nature des oxydes alcalins, les prévisions de Lavoisier se trouvaient en quelque sorte vérifiées; l'on fut donc conduit à examiner si dans les sels ammoniacaux il n'y avait pas un métal semblable à ceux que l'on peut extraire des oxydes potassique et sodique. A cet effet, on soumit le sel ammoniac à l'action de la pile en présence du mercure, et l'on obtint en dissolution dans ce métal, un composé ayant tous les caractères des métaux, représenté par 4 vol. d'ammoniaque + 2 vol. d'hydrogène, et exprimé par la formule $H^8 N^2$. Ce composé fut regardé par plusieurs chimistes comme un métal capable de se combiner avec le soufre, le chlore et l'oxygène, et dont l'oxyde, en se combinant ensuite avec les oxacides, pouvait former des sels. L'existence de ce métal composé permit d'expliquer pourquoi les oxacides ne se combinent avec l'ammoniaque que moyennant le concours de 1 éq. d'eau, tandis que les hydracides s'y unissent tout simplement (p. 24 et 308). Ces observations faites par MM. Ampère, Berzélius et Davy, avaient donc en définitive pour but d'assigner aux éléments des sels ammoniacaux un arrangement moléculaire, à l'aide duquel il est possible de les rapprocher des sels potassique, avec lesquels ils ont de si grandes analogies.

La découverte d'un acide ne renfermant point d'oxygène (le sulfide hydrique) fournit en outre un nouvel argument contre la théorie de Lavoisier, argument qui devint plus puissant encore, lorsqu'on découvrit un peu plus tard que plusieurs corps, le chlore, l'iode et le cyanogène par exemple, jouissent, en se combinant avec l'hydrogène, de la propriété de former des acides. Les intéressantes recherches de Davy, Gay-Lussac et

Thénard sur la nature du chlore, ayant fait considérer celui-ci comme un corps simple, le premier de ces chimistes chercha à faire disparaître la singulière anomalie de deux classes d'acides formés les uns par l'hydrogène et les autres par l'oxygène, et, comme s'il eût voulu prouver que l'opinion de Lavoisier était dénuée de tout fondement, il rejeta l'existence des *oxacides* en ne reconnaissant plus que des *hydracides*. Ce nouveau point de vue servait à l'éclaircissement de plusieurs faits qui n'avaient pas encore reçu d'explication. Alors aucun oxacide n'avait pu être obtenu isolé à l'état anhydre; s'il était déplacé, c'était toujours accompagné de 1 éq. d'eau. Ainsi l'acide sulfurique dans son plus grand état de concentration était représenté par $SO^3 + H^2O$. Eh bien! Davy en fit le composé SO^4 qui combiné avec H^2 formait un composé semblable à celui que l'on obtient avec Cl^2. Ce dernier, combiné avec H^2, forme, comme on le sait, le chloride hydrique. Par cette hypothèse, se trouvait expliquée la cause qui fait qu'en traitant un oxyde par l'acide sulfurique, il se dégage 1 éq. d'eau, de même qu'il s'en dégage 1 éq. en traitant le même oxyde par le chloride hydrique. C'est aussi par elle qu'on s'expliquait pourquoi un sulfate et un chlorure, qui deviennent des composés du même ordre, jouissent l'un et l'autre de l'aspect salin. Un travail de M. Dulong sur l'acide oxalique fut pour ce savant chimiste, l'occasion de prêter l'appui de son génie à la théorie de Davy sur les hydracides, en faisant voir que les faits qu'il venait d'observer ne trouvaient d'explication que par la théorie des hydracides. Mais la découverte des oxacides anhydres porta atteinte à cette manière d'envisager la constitution moléculaire des acides et la théorie des hydracides à radicaux simples et composés fut négligée. Ce n'est que

lans ces derniers temps qu'elle reparut de nouveau, et toujours sous l'égide d'hommes très-distingués dans la science. M. Dumas qui écrit avec un si rare talent, la présenta[1] sous un aspect tellement favorable qu'il ne fallait rien moins que sa propre indécision sur la valeur de cette théorie, pour ne pas adopter celle-ci sans autre examen. Ce chimiste distingué ne trouva de motifs pour rejeter la théorie de Davy et de Dulong que dans les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'eau; car ces différents acides passant facilement de l'un à l'autre état, il faudrait, dit-il, en les envisageant comme des hydracides, admettre une foule de *radicaux hypothétiques*..... M. Dumas insiste sur ce raisonnement, parce que, à son avis, il n'y a pas d'autres faits à opposer au système soutenu par Davy et Dulong. Ainsi, ajoute-t-il : « *la question n'est point irrévocablement vidée; d'un moment à l'autre il est possible que cette théorie se rélève triomphante, appuyée par quelque découverte qui lui donnera une force nouvelle.* » D'après cela, il n'est pas étonnant que MM. Dumas et Liebig aient tenté de la faire revivre, en publiant sur les acides citrique et tartrique des observations, dans lesquelles ces savants ont cherché à démontrer que les pertes d'eau qui ont lieu en chauffant certains tartrates ou citrates, doivent être attribuées à une réduction opérée au moyen de l'hydrogène de l'acide, et de l'oxygène de la base. En un mot, ils conclurent que les acides *citrique* et *tartrique* sont de vrais hydracides, et que l'hypothèse de Davy et de Dulong leur est applicable. Après ce travail, que ces messieurs firent en commun, l'un d'eux, M. Liebig, étendit ses expériences sur un grand nombre d'acides organiques, tou-

[1] *Leçons sur la philosophie chimique*, neuvième leçon.

jours en vue de soutenir la théorie des hydracides. Voici comment il termine son mémoire[1] : « *Cette nouvelle « hypothèse est l'essai d'une nouvelle voie; conduira-t-« elle au but? qui peut le prévoir? mais je suis pénétré « de la profonde conviction que cette voie conduira qui-« conque la prendra à des découvertes d'une portée vaste; « l'hypothèse réunit toutes les combinaisons chimiques « en un tout homogène; suivant elle, l'éther et l'ammo-« niaque, l'huile de térébenthine et l'hydrogène phos-« phoré appartiennent à une seule et même série.* » Je ne rapporterai pas ici les raisons qui ont été données à la charge et à l'appui de cette théorie; car elles se trouvent trop bien développées dans les deux ouvrages que je viens de citer; je me bornerai donc à exposer les motifs qui, à mes yeux, semblent devoir la faire repousser. Il est un travail de M. Dumas sur l'*oxamide*, qui sous le point de vue théorique est de la plus haute portée pour la science. En effet, en étudiant les phénomènes qui accompagnent la production de ce corps remarquable, nous voyons un composé oxydé, l'*acide oxalique*, perdre 1 vol. d'oxygène, qui sert à brûler 2 vol. d'hydrogène appartenant à l'ammoniaque, de manière que l'on obtient un produit qui est représenté par l'acide oxalique et l'ammoniaque, moins 2 vol. de vapeur d'eau, dans lequel il n'existe ni ammoniaque ni acide oxalique, composés que l'on peut cependant faire apparaître, en opérant, sous l'influence d'un acide ou d'une base, la décomposition de l'eau en présence de l'oxamide. Eh bien! je le demande, en adoptant l'hypothèse qui nous occupe en cet instant, comment serait-il possible d'expliquer ce dégagement d'eau? comment un acide hydrogéné pourrait-il par l'oxygène

[1] *Annales de chimie et de physique*, t. LXVIII, p. 5.

e son radical enlever l'hydrogène de l'ammoniaque? nfin, si cette hypothèse était admise, ne faudrait-il pas bandonner le point de vue qui est destiné à jeter la plus ive lumière sur les combinaisons organiques, et laiser inexplicables une foule de phénomènes du même rdre, car beaucoup d'*oxacides* réagissent sur l'ammoiaque et sur des composés hydrogénés en donnant naisance à des combinaisons correspondantes à l'*oxamide*.

En représentant l'acide sulfurique concentré par $O^4 + H^2$, comment peut-on s'expliquer l'action de et acide sur le mercure, sur le cuivre et sur le plomb?)n sait qu'il y a dégagement d'acide sulfureux et fornation de sulfate (§ 432); mais dirait-on que SO^4 se ombine avec le métal, et que les 2 vol. d'hydrogène légagés enlèvent de l'oxygène au radical composé SO^4, le manière à mettre en liberté l'acide sulfureux? Non ertes, car cette explication n'aurait pas le moindre fait our appui. N'est-ce pas un très-grand pas de fait dans a science, que le renversement de cette barrière qui livisait jadis les composés binaires du premier ordre n composés exclusivement basiques ou exclusivement cides? Or en adoptant la théorie des hydracides à radiaux composés, et en envisageant ceux-ci comme les génerateurs des sels, il faudrait ou ne plus envisager comme les sels les combinaisons de l'acide silicique, de l'acide orique avec les bases, ou celle des oxydes entre eux, ou ien enfin, il faudrait admettre qu'à côté de la théorie les composés hydrogénés doit marcher celle des comosés oxydés. La théorie que l'on veut faire revivre a lonc, à notre avis, le grand défaut de n'être point génerale, et par conséquent de mettre dans la nécessité l'avoir, recours à d'autres théories. Mais qu'y a-t-il de lus funeste pour la science, que cette facilité de choisir elle ou telle théorie pour l'explication des phénomènes

que l'on observe? Ainsi, si des circonstances particulières sont un obstacle à ce qu'on puisse constater et étudier un fait de manière à le faire rentrer dans l'ordre des phénomènes généraux, l'expérimentateur s'emparera promptement et sans scrupule d'une des nombreuses théories qui paraissent avoir été ingénieusement conçues pour venir à son aide.

Lorsque l'on veut se servir des rapports simples qui existent entre les éléments d'un composé pour prouver la justesse de la théorie que l'on veut faire prévaloir, il ne faut point oublier que ces démonstrations n'ont qu'une valeur relative. Le rapport simple, que l'on peut constater en prenant tel ou tel élément d'un composé comme point de comparaison, n'est qu'une conséquence du principe des combinaisons définies. Par conséquent toutes les théories présentent la même simplicité. M. Berzélius nous fait voir que dans les sels il existe un rapport simple entre l'oxygène de l'oxyde et celui de l'acide. Pourrait-il en être autrement? Oui certainement, en repoussant le principe des proportions définies, mais non pas en l'admettant; car, de même que les corps simples se combinent en proportions déterminées pour former des composés définis, de même aussi les composés binaires du premier ordre se combinent en proportions définies pour former des composés du second ordre. Tous les rapports simples que l'on a présentés à l'appui de la théorie des hydracides pourraient tout aussi bien être interprétés en faveur d'une théorie qui serait la négation de la première.

L'action des acides sur l'alcool a fait le sujet de plusieurs travaux entrepris par divers chimistes, au nombre desquels nous devons particulièrement citer MM. Gay-Lussac, Thénard, Desaussure, Schele, Fourcroy et Vauquelin. On savait que par la réaction des

acides sur l'alcool, il se produisait trois genres d'éther bien distincts; l'un de ces genres ne renfermait qu'une espèce représentée par l'alcool moins les éléments de 1 éq. d'eau, c'est l'éther sulfurique; un autre genre comprenait toutes les espèces formées par les hydracides, lesquelles pouvaient être représentées par les éléments de l'alcool et de l'hydracide employés, moins 2 éq. d'eau; enfin le dernier genre comprenait les éthers à oxacides, représentés par les éléments de l'alcool et de l'acide anhydre, moins 1 éq. d'eau.

MM. Dumas et Boulay firent de l'étude des éthers le sujet de deux mémoires[1] dans lesquels ces chimistes se sont attachés à démontrer que le carbure bihydrique était une base analogue à l'ammoniaque, et capable, comme telle, de se combiner avec les acides, et de donner naissance à des sels correspondants aux sels ammoniacaux.

D'après ces chimistes l'alcool ($C^4 H^{12} O^2$), devenait un bi-hydrate d'hydrogène carboné ($C^4 H^8 + H^4 O^2$), correspondant au bi-hydrate d'ammoniaque ($H^6 N^2 + H^4 O^2$); l'éther oxalique ($C^6 H^{10} O^4$), était un oxalate d'hydrogène carboné hydraté ($C^4 H^8 + C^2 O^3 + H^2 O$), correspondant à l'oxalate d'ammoniaque ($H^6 N^2 + C^2 O^3 + H^2 O$); l'éther hydro-chlorique ($C^4 H^{10} Cl^2$) l'hydro-chlorate d'hydrogène bi-carboné ($C^4 H^8 + H^2 Cl^2$), correspondant à l'hydro-chlorate d'ammoniaque ($H^6 N^2 + H^2 Cl^2$). Enfin, comme il existait des composés renfermant deux équivalents d'acide jouant le rôle de véritables acides, MM. Dumas et Boulay en firent des sels acides, et c'est ainsi que l'acide sulfo-vinique devint pour eux un bi-sulfate d'hydrogène bi-carboné. C'était, comme on le voit, introduire dans la chimie organique les

[1] *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVI et XXXVII.

mêmes principes que ceux qui dirigent depuis longtemps les chimistes dans l'étude de la chimie inorganique, et admettre, en quelque sorte, un certain arrangement entre les molécules des corps. A cette théorie des éthers en succéda bientôt une autre. Le travail de MM. Robiquet et Boutron-Charlard, sur les circonstances de la formation de l'huile d'amandes amères, de l'amygdaline et de l'acide benzoïque, offrit tant d'intérêt, que ce même sujet fut bientôt repris par MM. Woehler et Liebig. Les conséquences auxquelles furent conduits ces derniers, excitèrent une admiration générale; selon eux, l'acide benzoïque n'était point un composé ternaire, mais bien un composé binaire, formé par un corps composé $C^{12} H^{10} O^2$ non isolé, qu'ils appelèrent *benzoïle*, lequel devait pouvoir se combiner avec l'oxygène pour former l'acide benzoïque, et avec le soufre ou le chlore pour former un sulfure ou un chlorure benzoïque.

Cette possibilité de faire rentrer l'acide benzoïque dans les composés oxydés du premier ordre, conduisit M. Liebig à la découverte d'une nouvelle théorie des éthers, d'après laquelle ces derniers composés sont toujours comparés aux combinaisons ammoniacales, mais non plus comme le faisait M. Dumas, en reconnaissant à l'ammoniaque le pouvoir de jouer par elle-même le rôle de base, cette propriété basique étant exclusivement réservée à l'oxyde d'un métal composé non encore isolé (l'ammonium). En un mot ($C^4 H^{10}$) devint pour M. Liebig un radical qu'il nomma *éthyle*, et ($C^4 H^{10}$) + O l'oxyde correspondant à l'oxyde ammonique $N^2 H^8 O$; ($C^4 H^{10}$) + Cl^2 le chlorure correspondant au chlorure ammonique $Cl^2 H^8 N^2$; ($C^4 H^{10}$) O + $\ddot{C}$ l'oxalate correspondant à l'oxalate ammonique $N^2 H^8 O + \ddot{C}$.

Quant aux composés faisant fonction d'acide, ils furent

envisagés par M. Liebig, ainsi que par M. Dumas, comme des sels acides, capables de saturer une quantité de base égale à la moitié de celle qui serait nécessaire pour saturer l'acide, s'il était libre. Ainsi le composé $C^4 H^{10} O + 2\ddot{S}$ saturerait Ba O, au lieu de 2BaO.

Ces théories, conçues d'abord dans le but d'expliquer la formation des éthers, ne purent s'appliquer aux faits généraux des corps d'origine organique, auxquels la plupart des chimistes tentèrent inutilement de les faire servir; c'est donc sans doute à cette cause qu'il faut attribuer la multitude de théories qui ont été présentées depuis un certain nombre d'années et dont nous rappellerons ici quelques-unes.

Ainsi, par exemple, M. Berzélius considère l'alcool comme un composé formé de $C^2 H^6 O$, ou comme l'oxyde d'un radical $C^2 H^6$. Cette manière d'envisager l'alcool a en sa faveur un fait physique, qui, selon nous, n'est pas sans importance, et qui pourrait peut-être un jour faire prévaloir l'opinion de M. Berzélius. L'alcool et le sulfide carbonique sont comparables entre eux par leur dilatation et par le volume de vapeur qu'ils produisent, lorsqu'ils sont employés en quantités qui sont entre elles comme les nombres des deux formules $C^2 H^6 O$ et CS^2.

MM. Zeise et Mitscherlich considèrent l'alcool d'une toute autre manière; ils en font un *hydro-base*. Le dernier de ces savants, en traitant la benzine ($C^{12} H^{12}$) par l'acide sulfurique, obtint un composé qui, outre la benzine, renferme en plus 2 éq. d'acide sulfurique, moins 2 vol. de vapeur d'eau, en un mot, un corps formé aux mêmes conditions que *l'oxamide*, avec cette différence qu'il joue le rôle d'acide; ce fait détermina M. Mitscherlich à envisager les acides organiques composés, sous un point de vue différent et vraiment digne de

l'attention des chimistes. M. Malaguti, de son côté, n'a cru pouvoir expliquer les réactions qu'il a été dans le cas d'observer sur les éthers, qu'en assignant à l'alcool une formule toute particulière. Selon ce chimiste, l'alcool ne serait ni un composé $C^4 H^8 + H^4 O^2$ (Dumas), ni un composé $C^4 H^{10} O + H^2 O$ (Liebig), ni un composé $2 C^2 H^6 O$ (Berzélius), ni un composé $C^4 H^{10} O^2 + H^2$ (Mitscherlich), mais une combinaison d'hydrate d'hydrure d'aldéhyde, représentée par $C^4 H^6 O + H^4 + H^2 O$.

M. Dumas, appliquant la théorie de l'hydrogène carboné comme base de l'alcool, a été conduit à envisager comme de véritables *alcools* le camphre, l'indigo et l'acétone, et cela, parce que chaque volume de vapeur de ces corps renferme un demi-volume d'oxygène. On est en droit de douter de la justesse de ces applications, du moins pour ce qui concerne l'acétone, car nous devons à M. Dumas lui-même un excellent travail sur ce corps, dans lequel ce savant s'est particulièrement attaché à prouver, au moyen du chlore, que l'acétone ne renferme pas d'hydrogène à l'état d'eau. Or cette opinion basée sur des faits est entièrement contraire à celle qu'il a énoncée depuis avec M. Kane sur la constitution de l'acétone.

M. Dumas, ne pouvant appliquer la théorie de l'alcool à toutes les matières organiques, parce qu'elles ne renferment pas dans leurs équivalents les volumes d'oxygène représentant 2 éq. d'eau, M. Dumas, dis-je, créa des radicaux composés d'une autre espèce que ceux qu'adopta M. Liebig pour l'acide benzoïque. $C^{14} H^{10} O^2$, qui pour ce dernier chimiste est un radical, lequel, combiné avec 1 vol. d'oxygène, forme l'acide benzoïque, n'en est point un pour M. Dumas, qui fait de $C^{14} H^{10}$ le *benzogène*, nouveau radical s'unissant avec 3 vol. d'oxygène pour former l'acide benzoïque. En un mot,

M. Dumas envisage $C^{14} H^{10}$ comme un corps simple, susceptible de se combiner avec plusieurs proportions d'oxygène, de chlore, de soufre, etc.

M. Dumas ne s'est point arrêté là dans l'exposition de ses vues théoriques; car dans plusieurs circonstances il a cherché à demontrer qu'il est possible d'admettre une foule d'autres arrangements entre les éléments des substances organiques. Nous ne le suivrons pas dans les excursions qu'il a faites dans le champ des hypothèses, mais nous nous permettrons seulement d'observer qu'en agissant ainsi, ce célèbre chimiste donnait, sans s'en douter, de l'importance aux opinions contraires à toute espèce d'arrangement, opinions qu'il s'était autrefois attaché à combattre. M. Dumas est partisan d'une *prédisposition* entre les éléments dans les substances organiques; car c'est à lui qu'est due une partie de la gloire de cette découverte importante. Eh bien! quand il veut s'attacher à prouver qu'il y a une foule d'hypothèses à adopter sur l'arrangement des éléments, n'est-ce pas comme s'il reconnaissait avec ses adversaires qu'il n'y en a aucune?

Les théories de MM. Dumas et Liebig sur les éthers ont dejà été présentées tant de fois, que nous ne trouvons pas nécessaire de les exposer ici de nouveau. Qu'il nous suffise de dire qu'elles nous paraissent inapplicables, 1° parce que, d'après elles, on envisage l'alcool et les éthers comme des composés salins, à base d'un radical inconnu, ou de l'oxyde de ce même radical, ou bien enfin à base d'hydrogène carboné, et que dans aucun de ces prétendus sels on ne retrouve le caractère constaté ordinairement dans les composés que l'on est dans l'habitude d'envisager comme des sels. Ainsi, par exemple, quand on met de l'acide oxalique en présence de la quinine, on forme de *l'oxa-*

late de quinine, dans lequel on retrouve immédiatement tous les caractères de l'acide et de la base de ce sel. Il n'en est plus de même lorsque l'acide oxalique se trouve en combinaison à l'état d'éther, car dans ce cas, ce n'est qu'en détruisant l'éther que les caractères de l'acide oxalique reparaissent, comme s'il y était dans le même état où on le retrouve dans *l'oxamide*. 2° Parce que, quelle que soit la base que l'on admette dans les éthers, elle ne peut plus, étant isolée, servir à reformer de nouveau tous les composés que l'on obtient en traitant directement l'alcool. 3° Parce que les circonstances dans lesquelles se produisent les deux bases des éthers $C^4 H^{10} O$, ou $C^4 H^8$, sont en opposition directe avec ce principe le mieux établi de la chimie: *une base n'est jamais déplacée que par une autre base;* or ces dernières ne se produisent que sous l'influence des acides. 4° Enfin parce que dans l'une comme dans l'autre de ces théories on admet qu'il y a de l'eau dans l'alcool, tandis que d'après nos propres expériences, il y aurait au nombre des principes constituants de ce corps, de l'oxyde carbonique, que l'on peut mettre en liberté en oxydant l'alcool d'une manière incomplète, l'hydrogène étant brûlé en premier lieu. Faisons encore une observation qui prouvera peut-être que ces théories ne doivent point être considérées comme des vérités acquises à la science: c'est qu'après une lutte opiniâtre entre MM. Dumas et Liebig, qui a valu à la chimie la découverte de faits importants, ces savants se sont rapprochés d'opinion, puis se sont éloignés de nouveau. Mais tandis que M. Dumas se rendait à l'hypothèse des composés oxydés, ce qu'indique du moins le choix des formules qu'employa dès lors ce chimiste, M. Liebig reprenait tacitement la place qu'avait occupée M. Dumas, et devenait le défenseur de la théorie des

hydracides à radicaux composés, au moyen de laquelle on réunit en un seul genre de combinaison, les acides et les bases.

A côté de ces théories particulières appliquées aux substances organiques, M. Laurent en a présenté une, qui, selon lui, aurait sur les précédentes l'avantage d'être générale[1]. D'après ce chimiste, toutes les combinaisons organiques dériveraient d'un *hydrogène carboné, radical fondamental*, qui souvent n'y figure plus, mais qui y est représenté par un *radical dérivé*, renfermant autant d'équivalents que le radical fondamental en contenait lui-même. Dans ces hydrogènes carbonés, le rapport des nombres des atomes de carbone est à celui des atomes d'hydrogène :: $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{7}{10}$, etc., et dans une même série ces rapports peuvent être multipliés par 2, 3, 4, etc. C'est là la base, le fondement de la théorie de M. Laurent. Ce chimiste ajoute que tous ces radicaux sont neutres, mais que lorsqu'ils sont combinés, sans perte d'hydrogène, avec l'oxygène, le soufre et le chlore, ils produisent des acides, et qu'au contraire soumis à une influence déshydrogénante, s'ils perdent une certaine quantité d'hydrogène, ils conservent toujours leur neutralité, quelles que soient d'ailleurs les quantités d'oxygène et de chlore qui viennent remplacer l'hydrogène enlevé; car M. Laurent admet que ces radicaux, à moins d'être détruits, doivent constamment conserver le même rapport entre leurs équivalents. Enfin ce chimiste reconnaissant comme vraie la théorie des substitutions de M. Dumas, soutient que par l'examen de la composition d'un corps dont le radical est modifié, il est possible de remonter par la pensée au radical fondamental qui lui a donné nais-

[1] *Théorie de matières organiques* (*Annales de chimie et de physique*), t. LXI, p. 125

sance. M. Laurent s'est servi de cette théorie comme d'un guide, auquel tôt ou tard, il retirera, nous n'en doutons pas, une partie de la confiance qu'il s'était plu à lui accorder. A notre avis, cette théorie a le grand défaut de se prêter trop facilement aux suppositions; ainsi, s'il se présente plusieurs manières d'envisager la formule d'un corps, M. Laurent peut par une multiplication ou par une division, choisir le nombre qui convient le mieux à la série d'idées qu'il s'est faite, quitte à se rectifier lorsque l'expérience viendra lui en montrer la nécessité. Cependant, comme il peut se présenter des cas où l'expérience ne viendra pas redresser les erreurs auxquelles aurait conduit cette théorie, il nous semble imprudent de s'y fier.

M. Longchamp a présenté une théorie qui lui est propre, et d'après laquelle les sels ne renferment ni l'acide, ni la base qui ont servi à les former. Dans le sulfate plombique par exemple, $SO^3 + PbO$, il n'y aurait plus ni oxyde plombique, ni acide sulfurique, car le composé serait représenté par $SO^2 + PbO^2$. Il en serait de même du sulfate manganeux $SO^3 + MnO$, qui, ne renfermant plus, ni acide sulfurique, ni oxyde manganeux, serait un composé de suroxyde manganique MnO^2 et d'acide sulfureux SO^2. On peut dire que la plupart des faits sont en opposition directe avec cette manière de voir; car l'acide sulfureux ne peut pas plus exister en présence du suroxyde plombique qu'en présence du suroxyde manganique, sans passer à l'état d'acide sulfurique.

Peut-on certifier que dans le sulfate cuivrique il existe réellement de l'oxyde cuivrique et de l'acide sulfurique? que dans le cyanure potassique il y a du cyanogène et du potassium? Non certes, et cependant les dénominations que nous donnons à ces composés de-

vraient faire croire qu'il en est ainsi. Pourquoi cela? si ce n'est parce que cet arrangement de mots, qui pourrait être envisagé comme une simple supposition, nous met sur la voie des conditions à réaliser pour la formation de ces corps composés, et nous fait pressentir la plupart de leurs propriétés. Ainsi en admettant que du cyanogène se trouve uni au potassium dans le cyanure potassique, nous en tirons la conséquence que la formation de ce composé ne peut avoir lieu qu'en mettant directement ou indirectement le cyanogène en présence du potassium. La dénomination que nous donnons au sulfate cuivrique et le sens que nous y attachons nous indiquent à l'avance que ce sel s'obtient avec l'oxyde cuivrique et l'acide sulfurique. Si l'expérience venait nous démontrer qu'on peut l'obtenir par l'acide sulfurique et le cuivre, nous conclurions avec raison que cela ne peut être arrivé que par la fixation d'une certaine quantité d'oxygène provenant d'une source quelconque, de l'acide sulfurique par exemple, qui aurait été décomposé partiellement. Qu'on avance en outre que le sulfate cuivrique prend naissance par l'action du soufre sur le cuivre, nous dirons que cela n'a lieu qu'en présence de l'oxygène et dans des circonstances où l'acide sulfurique peut se former. Si l'on passe maintenant aux phénomènes de décomposition qu'on peut faire éprouver à ces composés, on verra qu'ils ne seront pas moins bien prévus. L'eau et l'acide sulfurique en contact avec le cyanure potassique fournissent du sulfate potassique et du cyanide hydrique, c'est-à-dire que dans cette circonstance l'eau se décompose comme si le potassium était libre; celui-ci s'empare de l'oxygène, et l'hydrogène se combine au cyanogène pour former du cyanide hydrique.

En soumettant le sulfate cuivrique à l'action de la

chaleur, des corps simples, des bases, des acides et des sels, toutes les réactions qui en résultent justifient les suppositions vraies ou fausses que l'on a faites relativement à l'arrangement des éléments de ce sulfate; je dirai plus; c'est que toutes ces réactions nous font en quelque sorte une obligation d'admettre un arrangement, une prédisposition dans les éléments qui composent le sulfate cuivrique et le cyanure potassique. Eh bien! ce que Lavoisier avait fait pour les sels, nous essayâmes de le faire pour tous les composés, et nous publiâmes à cette occasion un mémoire *sur l'État moléculaire des corps*, qui fut adressé à l'Académie des sciences le 11 mai 1835.

Sans vouloir reproduire ici toutes les raisons qui nous ont engagé à faire ce travail, nous ne laisserons pas échapper l'occasion de répondre à l'accusation dont il a été l'objet. Dans ses leçons de philosophie chimique faites au collége de France, M. Dumas s'explique au sujet d'un travail de M. Laurent, ainsi que sur le mémoire dont il vient d'être question; voici comment il se résume[1]: « *Dirai-je qu'on doit admettre ces hypothèses?* « *Je ne le crois pas, on a trop peu de raisons à faire valoir* « *en leur faveur. Évitons soigneusement les suppositions* « *gratuites.* » L'autorité de M. Dumas nous fait un devoir de faire appel d'un pareil jugement. Que cet habile chimiste examine attentivement tous les phénomènes les mieux établis de la chimie inorganique, et il se convaincra que non-seulement il y a arrangement comme dans la chimie organique, mais encore que celui-ci n'est point arbitraire; qu'ainsi il y a des raisons à faire valoir en faveur *de cette hypothèse*, à laquelle n'est pas plus applicable le second chef d'accusation. En effet

[1] Ce mémoire se trouve imprimé dans les *Annales de chimie et de physique*, t. LX, p. 113.

en disant que l'acide sulfureux est le radical des acides sulfurique et hypo-sulfurique, et que 2 vol. de ce radical composé se combinent avec 1 vol. d'oxygène pour former le premier de ces acides, et que 4 vol. d'acide sulfureux s'unissent avec 1 vol. d'oxygène pour former l'acide hypo-sulfurique, qu'y a-t-il donc de *gratuit* en ce qui concerne ces acides? Ne se forment-ils pas l'un et l'autre par l'oxydation de l'acide sulfureux? Ne se décomposent-ils pas aussi l'un et l'autre dans les éléments qui leur ont donné naissance? Enfin les combinaisons auxquelles ils donnent lieu, ne présentent-elles pas des caractères tels qu'on est toujours obligé de tenir compte de la composition de ces acides, laquelle ne doit point être représentée par du soufre et de l'oxygène, mais par de l'acide sulfureux et de l'oxygène? Nos suppositions sont-elles donc *gratuites* lorsque nous avançons que l'acide nitreux est formé de 4 vol. d'oxyde nitrique, combinés avec 1 vol. d'oxygène; que l'acide nitrique résulte de l'union de 4 vol. $N^2 O^4$ avec 1 vol. d'oxygène; que l'acide chlorique est formé de 4 vol. $Cl^2 O^4$ avec 1 vol. d'oxygène; que l'acide manganique résulte de la combinaison de 2 vol. $Mn O^2$ combinés avec 1 vol. d'oxygène; que les acides chrômique, tungstique, molybdique, résultent de l'union de 2 vol. de radicaux composés avec 1 vol. d'oxygène? Dans tout ce qui a été avancé dans ce mémoire il n'y a rien, ce nous semble, qui ne soit appuyé directement ou indirectement par l'expérience.

En voyant que tous les acides sont formés par l'union d'un radical composé avec 1 vol. d'oxygène, ne devions-nous pas remarquer que la capacité de saturation des acides est proportionnelle à l'oxygène combiné avec le radical composé, de même que pour les bases cette capacité de saturation est proportionnelle à la quantité

d'oxygène combinée avec un radical supposé simple? Nous avons dit que l'oxygène combiné avec un radical composé pouvait être remplacé par tout autre corps jouant le même rôle que lui, et nous avons pour appui les faits publiés jusqu'à ce jour. On voit en outre dans ce mémoire, que le principe de l'isomorphisme, tel qu'il est défini, n'est pas à l'abri de graves objections. Il est un fait bien établi, c'est que le nitrate et le nitrite plombique cristallisent de la même manière. Or, dans cet exemple, la relation de forme ne coïncidant pas avec une même relation entre les atomes, le principe se trouve en défaut; ce qui est au reste assez généralement reconnu même par les partisans de l'isomorphisme.

Plus loin nous fîmes voir pourquoi certains composés n'ont point encore été obtenus, et quelles sont les raisons qui pourraient faire penser que certains d'entre eux n'existent point réellement. Enfin, depuis la publication de ce travail, avons-nous dévié de la route que nous nous y étions tracée? Des faits sont-ils venus protester contre notre manière de voir? Nullement, car, au contraire, ils l'ont confirmée; ce qui prouve qu'elle était basée sur l'expérience, dont nous croyons ne nous être jamais écarté.

En établissant que le suroxyde manganique se combine avec l'oxygène pour former l'acide manganique, que l'acide arsénieux se combine avec l'oxygène pour former de l'acide arsénique, ce sont des déductions tirées de l'expérience même, et l'*hypothèse* est du côté de ceux qui admettent que dans ces mêmes acides, il se trouve du manganèse, ainsi que de l'arsenic combiné, avec l'oxygène. Si l'on nie que dans l'acide manganique il y a 2 vol. de suroxyde manganique; que dans l'oxyde plombique il y a 2 vol. de plomb, nous n'avons à opposer à nos adversaires que des résultats

d'expériences indirectes; nous dirons : la densité nous prouve que si ces corps pouvaient être vaporisés, ils produiraient l'un et l'autre 2 vol. de vapeur; ainsi donc, sous ce dernier rapport, l'hypothèse que nous soutenions ne serait pas purement *gratuite*. Enfin peut-être reconnaîtra-t-on, en passant en revue les observations auxquelles nous avons été conduit dans ce travail, qu'on n'y a pas *combiné vaguement des formules*. On peut voir par ce mémoire que c'est vers la théorie des volumes, qui est toute d'expérience, que se dirigea d'abord notre attention; mais nous nous y trouvâmes bientôt arrêté par une difficulté inhérente au sujet. Il n'y a qu'un petit nombre de corps qui puissent être réduits en vapeur, comment donc parvenir à représenter à l'état de gaz, ceux qui ne sont pas susceptibles d'être gazéifiés? Telle est la question que nous essayâmes de résoudre, et l'on verra par la manière dont elle est traitée (p. 254 et suivantes), jusqu'à quel point nous avons atteint le but que nous nous étions proposé. Dès ce moment nous envisageâmes les combinaisons sous un point de vue tout à fait nouveau. Nous appelâmes *binaires* les combinaisons que l'on obtient avec deux corps seulement; et, considérant la combinaison du soufre avec l'oxygène comme une espèce de corps simple, quoique pouvant être décomposé, nous vîmes dans l'acide sulfureux un corps composé analogue au cyanogène et qui, à ce titre, peut se combiner avec l'oxygène et les différents corps dans des circonstances qui lui sont propres. Enfin, chaque fois que les corps se combinent en plusieurs proportions, il y a d'abord un composé qui se forme, et celui-ci se combine ensuite à titre de *corps particulier*, de *corps élémentaire*, avec l'un ou l'autre des éléments qui lui ont donné naissance.

La première conséquence que l'on puisse tirer de cette manière de voir, c'est que les condensations sont simples au moment de la combinaison; ce qui au reste résulte en quelque sorte de l'observation que nous avons faite (p. 252), que dans le passage d'un corps à l'état de vapeur il y a des contractions moléculaires qui suivent toujours une progression régulière. L'éther par exemple devrait produire 12 vol. de vapeur, l'alcool et le sulfide carbonique 6, et cependant ces trois gaz n'en produisent que 2. Interrogeons de nouveau l'expérience à ce sujet.

2 vol. hydrogène.......+1 vol. oxygène = 2 vol. vapeur d'eau [1].
2 vol. oxyde carbonique+1 vol. oxygène = 2 vol. acide carbonique [1].
2 vol. oxygène.........+1 at. soufre ... = 2 vol. gaz sulfureux [2].
2 vol. gaz sulfureux....+1 vol. oxygène = 2 vol. vap. d'ac. sulfurique [1].
4 vol. N^2O^2...........+2 vol. oxygène = 4 vol. vapeur nitreuse [1].
2 vol. nitrogène ....+2 at. carbone . = 2 vol. cyanogène [1].
2 vol. hydrogène.......+1 at. soufre ... = 2 vol. sulfide hydrique [1].
2 vol. hydrogène.......+1 at. sélénium. = 2 vol. séléniure hydrique [1].
2 vol. hydrogène.......+1 at. tellure... = 2 vol. telluride hydrique [1].
2 vol. chlore...........+CrO^2 .... = 2 vol. chl^de oxy-chrômique.

On peut voir que dans toutes ces combinaisons le volume du composé résultant de la combinaison est égal à l'un ou à l'autre des éléments qui lui ont donné naissance. Faisons remarquer que toutes les fois que les deux corps sont gazeux, la condensation est d'un tiers de volume, et que c'est toujours celui des gaz qui occupe le plus grand volume, qui représente après la combinaison le volume du gaz composé. D'après cela on conçoit la possibilité de suivre les condensations qu'éprouvent les éléments d'un composé, alors même qu'on ne peut point arriver aux éléments binaires qui le composent.

[1] = au vol. de l'E (+).
[2] = au vol. de l'E (—).

On aurait ainsi pour l'ammoniaque :

2 vol. nitrogène + 2 v. hydrog. = 4 v. sans condensation .... 1er composé

4 vol. $N^2 H^2$.... + 2 v. hydrog. = 4 v. avec condensation de $\frac{1}{3}$. 2e composé.

4 vol. $N^2 H^4$.... + 2 v. hydrog. = 4 v. avec condensation de $\frac{1}{3}$. 3e composé.

4 vol. $N^2 H^6$.... + 2 v. hydrog. = 4 v. avec condensation de $\frac{1}{3}$. 4e composé.

Bien que tous ces composés n'aient pas été isolés, ce n'est point une raison pour en nier l'existence; car l'on rencontre un grand nombre de combinaisons dans lesquelles ils sont représentés.

Ce que nous venons de dire de l'ammoniaque, s'applique à toutes les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le carbone. Il était donc intéressant de chercher à connaître ces condensations lorsque les corps étaient à l'état solide. Pour cela nous calculâmes le volume de 1 éq. d'un corps, en prenant 100 gr. d'oxygène pour unité, et en faisant l'application de la formule $\frac{P}{D} = V$. On trouve que le volume de sulfate hydrique, qui contient $\ddot{S} + H^2 O$, est sensiblement .... = 336 c. c.

En substituant à l'eau 1 éq. d'oxyde barytique, on obtient le sulfate barytique, dont le volume.......................... = 336 —

En substituant à l'oxyde barytique 1 éq. d'oxyde strontique on obtient le sulfate strontique, dont le volume.............. = 336 —

En substituant l'oxyde calcique à l'oxyde strontique, l'on obtient du sulfate calcique, dont le volume.......................... = 336 —

L'acide nitrique anhydre n'ayant point encore été obtenu à l'état libre, nous ne pouvions connaître le volume qu'il occupe. L'on ne connaît qu'imparfaitement l'acide nitrique hydraté $N^2 O^5 + H^2 O$, cependant la

comparaison que l'on peut faire des nitrates, prouve qu'il est encore possible d'établir quelques rapprochements entre ces sels.

Le volume de 1 éq. nitrate plombique.......................=448 c.c.
Le volume de 1 éq. nitrate barytique.......................=448 –

Le chlore va donner lieu à d'autres rapprochements.

Le volume de 1 éq. chlore liquide ....=336 c.c.

En substituant au calorique latent, qui maintient le chlore à l'état liquide :

1 éq. de baryum, l'on obtient le chlorure barytique, dont le vol.=336 c.c.
1 éq. de strontium, l'on obtient le chlorure strontiq., dont le vol.=336 –
1 éq. de sodium, l'on obtient le chlorure sodique, dont le vol.=336 –

D'après ces exemples il semblerait que le volume d'une combinaison est déterminé dans chaque cas par l'élément (—), puisque c'est son volume qui continue à représenter celui du composé qui a pris naissance. On serait d'autant plus porté à l'admettre, qu'en examinant quel est le volume des bases qui se substituent dans les sulfates, on voit que le volume de l'oxyde barytique est = à 224 c. c. ou au volume de l'E (+); que le volume de l'oxyde strontique est = à 168 c. c.; que le volume de l'oxyde calcique est = à 112, 48 c. c.; que le volume de l'oxyde hydrique est = à 112, 48 c. c.

On voit donc que des volumes de base bien différents peuvent se substituer, sans que pour cela le volume du corps composé soit changé, ce qui est, il faut le dire, très-difficile à expliquer. Cependant, il pourrait bien se faire qu'en réalité ces volumes de bases fussent les mêmes; on pourrait, par exemple, admettre que des quantités déterminées de calorique tiennent les molécules de chaux, de strontiane et d'eau à une distance convenable pour que les volumes de ces bases puissent remplir l'espace qui leur est réservé dans la combinaison. Cette supposition serait d'autant plus admissible, qu'elle permettrait d'expliquer le dégagement de chaleur

lieu au moment où l'on combine l'acide sulfurique une base; celui qui a lieu lorsqu'on combine le sulcalcique avec l'eau; ce dernier composé viendrait uter au volume de chaux en se substituant au calo-e latent.

pendant, si l'on fait varier l'élément (+) *de ces com-isons*, en choisissant pour cela des corps dont le vo-e de l'équivalent est plus grand, ou bien en asso-t l'eau aux bases dont il vient d'être fait mention, bserve de notables variations dans le volume des posés; exemples:

ol. de 1 éq. de chlorure potassique . . .	= 448 c. c.
de 1 éq. de chlorure ammonique . .	= 448 —
de 1 éq. de sulfate potassique.	= 448 —
de 1 éq. de nitrate potassique.	= 672 —
de 1 éq. de sulfate calcique hydraté (gypse)	= 448 —

iode présente un phénomène remarquable dans ses binaisons:

ol. de 1 éq. d'iodure potassique.	= 672 c. c.
de 1 éq. d'iodure plombique	= 448 —
de 1 éq. d'iode	= 336 —

semble résulter des différents exemples que nous ns de présenter relativement au volume des équi-nts : 1° Que, à mesure que l'élément (+) ou (—) e combinaison vient à changer, le volume de la com-ison peut varier, alors même que ce sont des atomes se substituent les uns aux autres; fait duquel on rait inférer que les atomes, en entrant dans une binaison, n'y occupent pas un espace identique, que en nombre supposé égal. Ainsi, le volume éq. du potassium et celui de l'éq. de l'ammonium ent plus grands que le volume du sodium, puisque

les volumes des équivalents des chlorures potassique et ammonique sont de 448 c. c., tandis que le vol. de 1 éq. de chlorure sodique est de 336 c. c. Le vol. de 1 éq. d'oxyde potassique serait plus grand que celui de 1 éq. d'oxyde barytique, puisque le vol. de 1 éq. de sulfate potassique égale 448 c. c., lorsque celui du sulfate barytique n'est que de 336 c. c. Les volumes des équivalents du potassium et du plomb ne sont point les mêmes dans leurs combinaisons, puisque le vol. de 1 éq. d'iodure potassique est de 672 c. c., et que celui de l'iodure plombique est de 448 c. c. 2° Qu'alors même que des corps sont supposés renfermer le même nombre d'atomes, les substitutions opérées dans une combinaison ne peuvent avoir lieu indifféremment avec tous les corps, de manière à conserver au composé la même forme cristalline. Les volumes des équivalents de trois d'entre eux (*sodium, potassium, plomb*) ne sont point les mêmes. Or, d'après cela, à moins d'admettre que des équivalents ayant des volumes divers puissent affecter la même forme cristalline, on voit que la relation qu'on a voulu établir entre le nombre des atomes qui existent dans une combinaison et la forme cristalline de cette dernière n'est point admissible. 3° Que si le volume d'une combinaison change par la substitution d'un corps, le volume qu'elle affecte de nouveau n'est point indéterminé, et que le volume des corps composants et le volume du composé sont en relation simple l'un par rapport à l'autre. En représentant par 2×56 c. c. le vol. de 1 éq. d'eau, les volumes de toutes les combinaisons sont représentés par 56 c. c. ×1, 2, 4, 8, etc., ou 3, 6, 12, etc. D'après cela, si la substitution d'un corps simple ou composé dans une combinaison peut en changer le volume sans que celui-ci cesse d'être en rapport simple avec lui, il faut que tous les corps simples ou composés

ient des volumes qui soient à celui de l'eau ::1:2:4:8, etc., et de plus que la combinaison des éléments d'un composé se fasse dans les mêmes rapports. Ces observations nous conduisent naturellement à examiner quelle peut être la cause qui détermine l'isomorphisme des corps; car il y a sur ce sujet des faits tellement bien établis, qu'ils ne peuvent être l'effet du hasard. On sait qu'il y a identité de forme entre les aluns; que ces derniers renferment du sulfate aluminique, ou des sulfates ferrique ou chrômique; qu'il y a identité de forme entre les oxydes ferrique, chrômique et aluminique; entre les sulfates magnésique, zincique, ferreux, cobaltique et niccolique; et, en ce qui concerne ces derniers, on sait encore qu'ils peuvent, ainsi qu'un grand nombre de corps, cristalliser sous deux formes toutes différentes, lorsqu'ils sont exposés à d'autres conditions de température. Les équivalents des chlorures potassique et ammonique, ceux des nitrates plombique et barytique, présentant les uns et les autres des volumes égaux, nous avons pensé que quelque chose de semblable peut avoir lieu pour les corps qui ont une forme identique. On verra qu'en effet cette supposition n'était pas sans fondement; car

le vol. de 1 éq. d'oxyde aluminique $\dddot{\text{Al}}$ . . . = 168 c. c.
— de 1 éq. d'oxyde ferrique $\dddot{\text{Fe}}$. . . . . . = 168 —
— de 1 éq. d'oxyde chrômique $\dddot{\text{Ɛr}}$ . . . = 168 —
— de 1 éq. de $(\dddot{\text{S}}\dot{\text{Mg}} + 7\,\dot{\text{H}})$ . . . . = 896 —
— de 1 éq. de $(\dddot{\text{S}}\dot{\text{Zn}} + 7\,\dot{\text{H}})$ . . . . = 896 —
— de 1 éq. de $(\dddot{\text{S}}\dot{\text{Fe}} + 6\,\dot{\text{H}})$ . . . . = 896 —
— de 1 éq. de $(\dddot{\text{S}}\dot{\text{K}} + \dddot{\text{S}}^3\dddot{\text{Al}} + 24\,\dot{\text{H}})$. = 3584 —
— de 1 éq. de $(\dddot{\text{S}}\dot{\text{K}} + \dddot{\text{S}}^3\dddot{\text{Ɛr}} + 24\,\dot{\text{H}})$. = 3584 —

Faut-il, d'après ces données, admettre que tout corps dont l'équivalent aura le même volume, doit affecter

la même forme cristalline? Cette conclusion ne serait point juste, puisque les corps ne sont pas également impressionnables à l'influence de la chaleur; que les uns absorbent du calorique et diminuent de volume (eau et argent); que les autres, au contraire, augmentent de volume en absorbant du calorique. On conçoit donc que l'équivalent d'un corps puisse présenter le même volume, mais à des conditions physiques différentes, conditions qui doivent avoir une influence notable dans la forme cristalline de ce corps, puisque celle-ci paraît être tout à fait dépendante des conditions de température dans lesquelles un cristal prend naissance. Des expériences faites par M. Savart prouvent qu'il y a des axes de plus ou moins grande élasticité, et, d'après les calculs de M. Voltz, il existerait des axes d'inégale conductibilité produisant des dilatations différentes sur les axes d'un cristal.

Ce qui précède semble confirmé par les exemples suivants :

		Forme primitive.
Le vol. de 1 éq. d'acide arsénieux. $\dddot{As}$	= 336 c. c.	octaèdre.
— de 1 éq. d'oxyde antimoniq. $\dddot{Sb}$	= 336	— pyramide rhomboïdale.
— de 1 éq. d'oxyde cuivreux. $\dot{\text{Cu}}$	= 168	— octaèdre.
— de 1 éq. de sulfure cuivreux $\dot{\text{Cu}}$	= 168	— pyramide rhomboïdale.
— de 1 éq. de sulfure argentique.	= 224	— octaèdre [1].
— de 1 éq. de carbonate calcique.	= 224	— pyramide rhomboïdale.

Ces comparaisons prouvent clairement qu'il ne suffit pas que deux corps occupent le même volume pour qu'il y ait identité dans leur forme cristalline; et en remontant à la cause qui détermine l'isomorphisme des

[1] C'est sans doute par erreur que M. Dumas dit dans sa *Philosophie chimique*, p. 289, que les sulfures argentique et cuivreux sont isomorphes, les équivalents de ces corps n'ayant ni le même volume, ni la même forme primitive.

xydes aluminique, chrômique et ferrique, on voit u'elle est liée à celle de leurs propriétés chimiques, lesquelles ne peuvent se concevoir autrement, qu'en adnettant aussi une identité dans ce que l'on appelle les propriétés physiques de ces corps. Ainsi les oxydes chrômique, ferrique et aluminique, soumis à l'action de a chaleur, se comportant de la même manière, du noins dans une limite de température fort étendue, loivent donc être isomorphes. Cette observation s'applique également aux sulfates ferreux, manganeux et zincique, quand on les chauffe dans la limite de température où ils peuvent exister sans perdre de leur eau. On peut inférer de là *que l'isomorphisme des corps n'est pas nécessairement en relation avec le nombre d'atomes, t si, dans certains cas, il y a identité de forme entre deux u plusieurs corps, c'est que, sous une unité de volume, es corps ont certaines propriétés physiques comparables.* ,es acides sélénique et sulfurique sont isomorphes, ° parce qu'ils sont le résultat de la combinaison indiecte de 2 vol. d'un radical composé avec l'oxygène; ° parce que ces deux volumes de radicaux composés ontiennent l'un et l'autre 2 vol. d'oxygène combinés vec 2 vol. hypothétiques de vapeur de soufre et de sénium (p. 258), ce qui, comme de raison, doit étalir l'identité de leurs propriétés chimiques. Si l'on rouve maintenant que les acides chrômique et mananique sont isomorphes, c'est parce qu'ils résultent e la combinaison indirecte de 2 vol. radicaux comosés avec 1 vol. d'oxygène.

Les acides arsénique et phosphorique, étudiés dans eurs combinaisons avec les bases sous l'influence de eau, présentent des composés isomorphes. Cette reation ne peut plus exister dans les combinaisons qui nt lieu sous l'influence du feu, parce qu'alors les

acides phosphorique et arsénique ne sont plus chimiquement comparables, l'un ayant pris naissance directement, et l'autre indirectement (§§ 39 et 40).

La température exerçant une grande influence sur la forme cristalline, l'on est conduit à examiner si le dimorphisme et le polimorphisme ne sont pas des propriétés inhérentes à la nature de certains corps. Les corps que nous considérons comme élémentaires, parce qu'ils n'ont pu être décomposés, ainsi que les corps composés, sont inégalement impressionnables à l'action du calorique; c'est un fait que l'on reconnaît sans en pouvoir pénétrer la cause. Pour certains composés cependant, cette cause paraît en quelque sorte définie; ainsi, lorsque dans une combinaison binaire du second ordre, il se trouve que l'un des éléments est volatil, cette combinaison est généralement très-impressionnable à l'action de la chaleur. On remarque aussi que, selon les circonstances, il existe entre les molécules une force d'inertie, qui fait qu'un corps ayant changé d'état ne repasse pas toujours immédiatement à l'état qui lui est propre, eu égard aux conditions physiques où il se trouve placé; car plusieurs corps présentent le phénomène si bien connu de l'eau sur le fer rouge, ainsi que celui de l'eau qui reste liquide à plusieurs degrés au-dessous de zéro sans se congeler. On comprendra dès lors que les corps les plus impressionnables à l'action du feu doivent être ceux qui présentent le plus communément ces phénomènes de dimorphisme; et c'est ce qu'on observe particulièrement dans le soufre, l'acide arsénieux, le sulfure et l'iodure mercurique, dans le carbonate calcique et dans les sels hydratés, c'est-à-dire dans les corps qui éprouvent par la chaleur de notables changements. L'arragonite chauffée se transforme en carbonate *spathique*, et cela en augmentant de vo-

lume. Les sels en dissolution dans l'eau affectent une forme bien différente, suivant que leur cristallisation s'effectue à telle ou telle température. Des sels, qui ont la même forme primitive, mais avec des modifications dans les formes secondaires, peuvent, selon les circonstances, recevoir l'une ou l'autre de ces modifications, que l'on remarque surtout dans les sulfates zincique, cobaltique, ferreux et magnésique. En faisant cristalliser ces sels ensemble, on voit que, lorsque l'un d'eux domine dans la dissolution, la forme cristalline du sel *complexe* qu'on obtient se rapproche toujours de celle qui est propre au sel dominant dans la dissolution. Ce fait peut s'expliquer en se rappelant que les liquides ne sont comparables, dans leurs dilatations, qu'à leur point d'ébullition; or, comme ce point n'est pas toujours le même, et que les dissolutions salines entrent en ébullition à des degrés de température différents, on conçoit que, la dilatation étant proportionnelle au nombre de molécules, la présence du sel dominant dans une dissolution doit avoir pour effet de mettre les corps qui la composent à des points équidistants de température, de confondre leur dilatation avec celle du corps dominant, et partant aussi leurs formes cristallines.

Il nous reste à examiner maintenant quel est le rapport que suivent les corps dans leurs combinaisons en volume. Relativement aux combinaisons gazeuses, on ne peut douter qu'elles ne se fassent dans un rapport simple; car il suffit de se reporter aux exemples qui ont été présentés p. 830, pour se convaincre que les rapports les plus simples s'observent entre les éléments d'un composé, surtout en admettant une prédisposition entre les éléments. Il en sera de même, jusqu'à un certain point, des combinaisons des corps solides. En

effet, si des mêmes volumes de gaz ou de vapeur pouvaient renfermer, comme on le suppose, des mêmes nombres d'atomes, il est évident que le rapport qui existe entre les combinaisons des corps gazeux serait encore le même, si ceux-ci étaient à l'état solide; mais comme nous l'avons dit plus haut, il n'en est pas tout à fait ainsi; car les corps, en passant à l'état de gaz, subissent des contractions moléculaires. Néanmoins, comme il est établi (p. 834) que, lorsque le volume de l'équivalent d'un corps vient à changer, c'est toujours dans un rapport simple, ce dernier doit continuer d'exister. L'expérience prouve en effet que les combinaisons se font de telle manière que les volumes, solides ou gazeux, des éléments qui constituent un composé, sont entre eux :: 1:1, 2:1, 4:1, 4:2; enfin dans un rapport dont les nombres qui servent à l'exprimer appartiennent toujours à l'une ou à l'autre des deux progressions (p. 257). Aussi en recherchant quelle est la quantité d'eau qui peut se trouver combinée aux différents corps avec lesquels elle forme des composés solides ou des dissolutions saturées, on trouve que:

168 c. c.	d'oxyde aluminique	se combinent avec	336 c. c.	d'eau ou	3 × 112.
168 —	d'oxyde ferrique	—	336	—	3 × —
168 —	d'oxyde chrômique	—	336	—	3 × —
448 —	de nitrate strontique [1]	—	448	—	4 × —
336 —	de chlorure sodique	—	1792	—	16 × —
336 —	de chlorure barytique	—	1792	—	16 × —
448 —	de chlorure potassique	—	1792	—	16 × —
448 —	de nitrate barytique	—	3584	—	32 × —
448 —	de nitrate calcique	—	225	—	2 × —
448 —	de nitrate sodique	—	448	—	4 × —
448 —	de chlorure ammonique	—	896	—	8 × —
672 —	de nitrate potassique	—	336	—	3 × —
672 —	de sulfate sodique	—	225	—	2 × —
336 —	de chlorure calcique	—	225	—	2 × —

[1] Il règne beaucoup d'incertitude sur la véritable constitution du nitrate strontique.

Dans toutes ces combinaisons l'on voit qu'il existe réellement des rapports simples entre les éléments d'un composé, que celui-ci soit solide ou en dissolution saturée.

Les nombres que nous donnons ici ne sont que des approximations; car pour avoir le caractère de précision que réclame ce genre de recherches, il faudrait avoir toutes les données nécessaires pour corriger exactement les résultats d'une analyse, au moyen de laquelle on passe aux volumes; il faudrait, en un mot, tenir compte de la dilatation du sel et de l'eau pour tous les degrés de température auxquels la dissolution s'opère; car nous ne devons pas perdre de vue qu'il est telle dissolution saline qui bout à 104 degrés, et telle autre qui bout à 130 degrés. Enfin il est une autre cause qui peut s'opposer à ce qu'on saisisse ces rapports simples: la chaleur apporte de grandes modifications dans le volume des sels, et partant dans le pouvoir qu'ils ont de se dissoudre dans l'eau; en sorte que, suivant que l'on opère sur des sels qui ont subi l'action de la chaleur, ou sur ceux qui ont été à l'abri de son influence, on arrive à des degrés de solubilité différents. En fondant du nitrate barytique qui a subi la fusion ignée sans éprouver de décomposition, et en le comparant avec une portion du même sel non chauffé, on voit que le nitrate barytique fondu est beaucoup plus soluble que celui qui ne l'a point été.

Avec le nitrate strontique maintenu pendant longtemps en fusion, sans lui faire éprouver de décomposition, on peut constater des phénomènes dignes du plus grand intérêt. Ce sel forme avec l'eau plusieurs hydrates, qui sont distincts les uns des autres par la propriété dont ils jouissent, d'être efflorescents ou de ne point éprouver d'altération à l'air. Deux de ces hy-

drates sont surtout remarquables : l'un par la grande dimension de ses cristaux, qui paraissent appartenir à l'octaèdre oblique ; l'autre par le pouvoir dont il jouit, et que ne possède pas le premier, d'être efflorescent, et de cristalliser en octaèdre régulier, quoique renfermant 4 éq. d'eau.

Lorsque l'on examine les combinaisons que forment les gaz avec les différents corps solides et liquides, on observe des rapports également simples ; c'est ce que nous nous proposons de démontrer, quand nous aurons accumulé un assez grand nombre d'expériences. A l'appui de ce que nous avançons, nous rappellerons que Dalton avait déjà annoncé ce rapport simple, qui fut contesté plus tard par M. Théodore de Saussure. Mais à l'époque où le dernier de ces savants publia ses expériences, on n'avait pas encore observé que l'acide sulfureux se dilate d'une manière très-inégale en raison de sa grande coërcibilité ; on ne connaissait pas non plus les combinaisons que produit ce gaz, ni celles du chlore avec l'eau ; par conséquent il n'est pas étonnant que les résultats des expériences de ces deux savants également célèbres, se soient trouvés contradictoires dans quelques points.

Les corps d'origine organique, étant formés, aux conditions physiques près, de la même manière que les corps appelés inorganiques, les rapports simples observés dans les combinaisons de ces derniers doivent se constater également dans les premiers. Nous sommes d'autant plus porté à le penser, que des substances bien étudiées, telles que le sucre, la fécule, la mannite, etc, se transforment, par les modifications qu'on leur fait subir, en des produits plus simples, qui sont toujours définis. Lorsqu'on examine les composés qui ne renferment que deux éléments, on voit qu'une in-

finité de composés rentrent dans l'une des progressions régulières auxquelles sont soumises les combinaisons inorganiques. Ainsi l'on connaît maintenant une foule de combinaisons d'hydrogène avec le carbone, qui sont toutes représentées par C^2H^2, C^3H^6, C^2H^4, C^4H^4, C^8H^{16}, $C^{12}H^{24}$, $C^{16}H^{32}$, etc. Si au lieu d'être formé par deux éléments, le composé d'origine organique en renferme trois ou quatre, il se présente de grandes difficultés ; car il ne suffit pas de trouver un rapport simple entre un élément constitutif des matières organiques et inorganiques, mais il faut, si les combinaisons sont régies par une progression régulière, qu'elles présentent dans leurs éléments, ainsi que cela existe pour les composés du charbon avec l'hydrogène, des rapports tels qu'ils puissent toujours être représentés par les nombres des progressions :: 3 : 6 : 12, ou : 2 : 4 : 8 : 16 : 32 : 64.

En suivant la marche qu'a adoptée M. Berzélius, il n'est point difficile d'établir un rapprochement entre la composition des corps organiques et inorganiques. Les combinaisons binaires de ces derniers peuvent toujours être exprimées par R^2O, R^2O^2, R^2O^3, R^2O^4, R^2O^5, R^2O^7, ou par RO, RO^2, RO^3. M. Berzélius fait les suppositions suivantes : (C^3H^5) est un radical, et $2(C^3H^5) + O^5 =$ l'acide lactique, qui serait le correspondant de l'acide nitrique $N^2 + O^5$; (C^5H^3) est un radical, et $2(C^5H^3) + O^5 =$ l'acide pyromucique, qui serait le correspondant de l'acide lactique et de tous les acides formés par $R^2 + O^5$; (C^3H^4) est un radical, et $2(C^3H^4) + O7 =$ l'acide malique correspondant à l'acide hyper-manganique, qui a pour formule Mn^2O7. Enfin, comme il est dit page 821, suivant l'une des théories de M. Dumas on aurait : $(C^{14}H^{10})$ un radical, le benzogène, et $(C^{14}H^{10}) + O^2 =$ le benzoïle, radical correspondant de N^2O^2, qui ne

fait pas fonction d'acide, et $C^{14}H^{10} + O^3$ = l'acide benzoïque, correspondant de l'acide nitreux $N^2 + O^3$.

Si cette opinion, précisément celle que s'était formée Lavoisier dans ses premières expériences sur les substances organiques[1], a un bon côté, en ce sens qu'elle est basée sur les analogies, et qu'en conséquence elle circonscrit, en quelque sorte, le cercle des suppositions gratuites que l'on pourrait faire relativement à la quantité d'oxygène supposée renfermé dans un composé binaire, il faut aussi convenir qu'elle rend, pour ainsi dire, insaisissables les rapports simples qui peuvent exister entre les principes constitutifs des matières organiques. En effet, si on adopte cette manière de voir pour un certain nombre de corps, il n'y a pas de raison pour qu'on ne l'applique à tous les composés appartenant au même ordre de combinaison. Ainsi donc, en supposant exactes les analyses et les poids atomiques, nous aurions pour exprimer les acides ci-après :

$2(C^{35}H^{58}) + O^5$ acide oléique.
$2(C^9H^{15}) + O^3$ — caproïque.
$2(C^4H^5) + O^3$ — butyrique.
$2(C^2H^2) + O^4$ — succinique.
$2(C^8H^7) + O^3$ — camphorique.
$2(C^{3\frac{1}{2}}H^3) + O^5$ — gallique.

Il est difficile, comme on en peut juger par ces exem-

[1] « Le vinaigre étant un acide, l'analogie conduisait seule à conclure « qu'il contenait de l'oxygène ; mais cette vérité est prouvée de plus par « des expériences directes. Premièrement, le vin ne peut se convertir « en vinaigre qu'autant qu'il a le contact de l'air, et qu'autant que cet « air contient du gaz oxygène. Secondement, cette opération est accom- « pagnée d'une diminution du volume de l'air dans lequel elle se fait, « et cette diminution de volume est occasionnée par l'absorption du gaz « oxygène. Troisièmement, on peut transformer le vin en vinaigre, en « l'oxygénant par quelque autre moyen que ce soit » (Lavoisier, t. Ier, p. 159).

ples, de reconnaître dans ces composés des rapports simples entre l'hydrogène et le carbone, et cependant, dans une infinité de circonstances, ces corps se transforment en des produits fixes, dans lesquels on observe des rapports très-simples. Ces derniers ressortiront-ils mieux en envisageant la composition des corps d'origine organique, comme l'a fait M. Laurent? C'est ce que nous allons voir en établissant quelques comparaisons. Pour éviter toute confusion, au lieu d'exprimer par 76,44, comme nous l'avons toujours fait, le poids atomique du carbone, nous nous servirons momentanément de celui qu'a employé M. Laurent, et qui est égal à 38,22. M. Laurent admet l'existence de plusieurs séries de radicaux, renfermant un grand nombre de corps, qui évidemment ne rentrent pas dans les vues simples que nous cherchons à faire prévaloir. Ce chimiste établit, par exemple, une série où le carbone et l'hydrogène sont :: $C^{10}:H^7$; une autre :: $C^5:H^4$; et une autre :: $C^5:H^2$. Il est d'autres séries, à la vérité, dans lesquelles M. Laurent reconnaît un rapport très-simple; telles sont les suivantes :

$$C:H$$
$$C:H^2.$$

Mais si nous examinons comment ce prétendu rapport simple s'établit, nous voyons que c'est en divisant le poids atomique d'un corps par un nombre convenablement choisi, et dès lors cette simplicité disparaît; car nous ne pouvons admettre, ainsi que le pratique M. Laurent, qu'il soit possible de diviser arbitrairement les nombres d'atomes admis dans l'équivalent d'un corps. Par exemple, ce chimiste représente le *cinnamène* ($C^{36}H^{18}$), le *benzogène* ($C^{28}H^{14}$), le *benzène* ($C^{24}H^{12}$) par C^2H, parce qu'ils sont divisibles, le premier par 18, le second par 14, et le troisième par 12.

Mais faisons remarquer à M. Laurent que le camphre, qui, d'après lui, a pour radical $C^{40} H^{28}$, conduit indirectement, en passant par l'acide camphorique, à un composé $C^{16} H^{16}$; que l'acide cinnamique, qui dériverait du radical $C^{36} H^{18}$, conduit néanmoins au composé $C^{32} H^{16}$; enfin que les acides margarique et oléique, dérivant des radicaux $C^{35} H^{70}$, conduisent d'une manière indirecte aux composés $C^{16} H^{32}$ et $C^{32} H^{64}$.

En adoptant le principe des proportions définies, les *suppositions* du genre de celles qu'a faites M. Laurent sont à notre avis inadmissibles, parce qu'elles sont en opposition directe avec ce principe. Les corps simples se combinent en proportions définies; les composés auxquels ils donnent naissance réagissent les uns sur les autres, en formant toujours des composés définis. Nous nous expliquons sans autre démonstration (car c'est une conséquence forcée) que du chlorure barytique et du sulfate argentique, employés d'équivalent à équivalent, donnent naissance à du sulfate barytique et à du chlorure argentique définis; les éléments les plus simples étant définis, les plus compliqués doivent l'être aussi, et réciproquement. Eh bien! en partant de la manière de voir de M. Laurent, on arrive à une conséquence opposée: des corps composés, dont les éléments ne présentent aucun rapport simple, donneraient cependant naissance à des composés plus simples et dont les éléments suivent une progression regulière.

D'après les réflexions précédentes, on conçoit que, pour les corps d'origine organique, nous ayons cherché tous les moyens de mettre en évidence les relations simples qui, selon nous, paraissent ressortir de l'examen de la composition des corps inorganiques, considérés sous le point de vue moléculaire. Mais ce que

l'on ne comprendra peut-être pas aussi bien, ce sont toutes les difficultés dont le sujet est hérissé.

L'ordre de composition auquel appartient un corps, la détermination exacte de son équivalent, sont les questions sur lesquelles il nous importe le plus d'être fixé, et celles aussi dont la solution est la plus difficile. Nous reconnaissons un grand nombre d'acides d'origine organique, que beaucoup de chimistes envisagent comme les oxacides de radicaux composés. Mais quels sont les moyens que nous avons pour établir que ce sont des radicaux comparables au soufre, à l'arsenic, au phosphore, qui en s'oxydant donnent naissance aux acides sulfurique, arsénique, etc.? On définit comme radical, une substance qui dans une série de combinaisons se présente toujours avec la même composition; or, suivant que nous ferons subir à la substance tel ou tel genre de réaction, nous sommes dans le cas de conclure à l'existence de radicaux de nature essentiellement différente. Supposons, par exemple, qu'on veuille se servir de l'action qu'exerce l'acide nitrique concentré sur l'amidon, pour arriver à découvrir son radical, il est évident qu'on en trouverait un tout autre que si l'on employait à cet effet le même acide étendu d'eau; car les produits de l'action de ces deux acides (l'un concentré, l'autre étendu) ne supportent aucune comparaison (Braconnot et Pelouze). Avec l'acide nitrique étendu, l'on est dans le cas de confondre le radical de l'amidon avec celui du sucre, parce qu'en définitive, après avoir dissous la fécule à chaud dans l'acide nitrique étendu, celui-ci a d'abord pour effet de produire du sucre, et ce n'est que par une action ultérieure que le sucre en s'oxydant se transforme en acide oxalique et oxalydrique. Cette proposition n'est-elle pas rendue évidente encore par les belles et intéres-

santes recherches qu'ont faites MM. Wœhler et Liebig sur l'acide urique, et par lesquelles ces célèbres chimistes font voir que les agents oxydants, venant à varier, ou le même agent, avec des proportions d'eau différentes, conduisent à des réactions diverses? Enfin, est-il des faits qui puissent nous rendre plus scrupuleux sur cette question, que les expériences de MM. Robiquet et Boutron-Charlard, sur l'huile d'amandes amères et de moutarde?

En admettant que l'étain, au lieu d'être un corps simple, fût un corps composé, nous serait-il possible de suivre les réactions que l'on obtient avec ce métal en le traitant par l'acide nitrique étendu, ainsi que cela est rapporté à la page 429, et de conclure que c'est effectivement un radical? Non certes; or, si le même corps, en contact avec un acide plus ou moins étendu d'eau, donne naissance à des produits essentiellement différents, lequel de ces produits doit-on choisir pour en extraire le véritable radical? Nous n'avons à cet égard aucune donnée rigoureuse. Sera-t-il plus facile de dire que les acides benzoïque, acétique et camphorique, sont des composés binaires du premier ordre faisant fonction d'acides? Pas davantage; car toutes les définitions que nous pourrions donner du mot *acide* sont sujettes à des objections. En effet, qu'on veuille définir un oxacide: *un composé binaire du premier ordre* (—) qui peut se combiner avec un autre composé binaire du premier ordre (+) pour former un sel, on pourra objecter qu'un acide se combine avec un sel (§217), qu'une base puissante peut remplacer un acide dans une combinaison saline, que de l'oxyde plombique peut être combiné avec l'oxyde calcique, enfin qu'un composé salin peut s'unir avec une base et se comporter absolument comme un acide. Ainsi donc, alors même que l'on est parvenu à former une

mbinaison d'un corps A avec une base puissante, n'en peut pas conclure avec certitude que ce corps est un acide, et *vice versâ*. Admettons par hypothèse e $S^4 O^{37} H^{48} K$ est un corps *sui generis* d'origine orgaque, nous trouverions que ce composé est un acide iissant de peu de stabilité et se combinant avec l'oxyde rique, pour former un sel en perdant $3 H^2 O$. Nous rions ensuite, qu'on peut substituer à cet oxyde, syde chrômique, qu'enfin à ce dernier on peut aussi ostituer l'oxyde aluminique, et que l'on obtient ijours la même combinaison, puisque le sel qui en ulte, toutes circonstances égales d'ailleurs, n'est int saturé et que la forme cristalline de ce sel est istamment un octaèdre régulier. De pareilles substiions ne nous feraient-elles pas prononcer hardiment e ce corps *sui generis* est un acide saturant 3 at. de se, et que les atomes étant insécables, le nombre pair d'atomes d'oxygène qui existent dans la forile est une raison de plus pour l'adopter? Eh bien! uoi serait-on conduit, si cette supposition était fon e, si ce n'est à envisager comme combinaison du emier ordre un composé appartenant réellement au atrième ordre? Les moyens par lesquels on peut reoduire l'alun ne nous permettent pas de commettre ie pareille erreur, tandis qu'avec les composés d'orine organique nous pouvons y tomber à chaque inint, et sans nous en apercevoir. De ce que le sucre se mbine avec l'oxyde plombique, faut-il en conclure ie c'est l'oxyde d'un radical? Nullement; car il n'y a s plus de raison pour qu'il en soit ainsi, qu'il y en rait à envisager le nitrate plombique comme étant rmé de $N^2 Pb + O^6$, ou comme l'oxyde d'un radical $(N^2 Pb) + O^6$, parce qu'il se combine avec l'oxyde ombique pour former le composé $N^2 Pb + O^6 + PbO$.

En comparant les volumes des composés binaires *inorganiques* du premier ordre avec ceux dont on veut admettre l'existence en chimie organique, on s'aperçoit qu'on ne peut que très-difficilement conclure à une complète analogie entre les uns et les autres; car le volume de l'équivalent de ces prétendus composés oxydés du premier ordre est souvent plus grand que celui d'un composé salin, même le plus élevé parmi les sels inorganiques anhydres. On trouve, par exemple, que:

1 éq. d'acide benzoïque. . . . . =	2688 c. c.
1 éq. d'acide succinique . . . . =	672 —
1 éq. d'acide acétique . . . . =	672 —
1 éq. de sulfate potassique. . . . . =	448 —

Ces comparaisons physiques permettant d'élever des doutes sur l'existence de semblables composés binaires, nous dûmes voir s'il n'était pas possible de représenter la composition des corps organiques, tout en respectant ces relations physiques, trop importantes pour être négligées. L'existence des carbures hydriques, étant généralement reconnue, nous semble un fait de la plus haute portée pour la science, surtout en se plaçant au même point de vue que M. Dumas. Ce savant chimiste dit que les mystères de la chimie organique sont dévoilés par l'existence de ces carbures, formés dans les mêmes proportions, et ne différant qu'en ce que, sous le même volume, il peut se rencontrer des quantités de carbone et d'hydrogène multiples dans l'un, de ce qu'elles étaient dans l'autre de ces carbures. Le nombre prodigieux de ces carbures hydriques formés dans tant de circonstances diverses, la simplicité de leur composition, la manière dont ils se comportent avec les oxacides, tout enfin dans ces corps était fait pour attirer notre attention et pour nous donner l'idée de les faire servir à une théorie générale des matières orga-

niques. Examinant d'abord les altérations que ces dernières peuvent éprouver de la part des agents inorganiques, du chlore, des acides et surtout des acides sulfurique et nitrique, nous fûmes conduit à reconnaître que toutes les substances ne se comportent pas semblablement en présence de l'acide nitrique; que les unes ne sont point altérées par cet acide; que les autres le sont totalement ou en partie seulement, et que parmi celles qui sont altérées, les unes se transforment en entier en acide oxalique, que d'autres ne subissent cette transformation que partiellement, une autre portion étant transformée en résine. Nous vîmes, par exemple, que les acides tartrique, citrique et acétique ne s'altèrent pas aussi facilement par l'acide nitrique qu'on l'avait admis, et qu'on peut même, sans les altérer, les faire bouillir avec cet acide concentré, puisqu'ils ne se décomposent qu'autant que la température s'élève au point de les faire brunir. Les acides gallique et pyrogallique, traités par l'acide nitrique, se transforment en grande partie en acide oxalique, et sont accompagnés d'un produit de nature résineuse. L'acide oxalique, que l'on obtient en altérant ainsi l'acide gallique, représente sensiblement les deux septièmes du carbone de ce dernier. Le sucre, la mannite, la gomme, la salicine donnent de l'acide oxalique, qui est toujours accompagné d'un autre produit. L'action de l'acide sulfurique sur le sucre, sur la gomme, sur la fécule, sur l'alcool, sur la salicine, sur l'esprit de bois, nous fit voir que l'oxyde carbonique fait partie de ces substances, et en effet il suffit de les chauffer avec un excès d'acide sulfurique pour en dégager de l'oxyde carbonique. Nous conclûmes de ce fait qu'une portion de l'oxygène qu'on rencontre dans l'équivalent de ces corps, ne doit pas être envisagée comme étant à l'état d'oxygène, et que

par la même raison, une certaine quantité de carbone doit s'y trouver à l'état d'oxyde carbonique, que celui-ci y figure comme radical oxalique ou tout autrement. L'essentiel pour nous était de reconnaître la présence de l'oxyde carbonique.

Des corps, comme l'alcool et son dérivé, l'acide acétique, se comportant d'une manière très-différente, et ne pouvant pas, d'après les raisons que nous avons données, les envisager comme des oxydes, nous devions chercher un caractère au moyen duquel on pût les distinguer. Ce caractère nous crûmes le trouver en comparant l'alcool à l'ammoniaque et l'acide acétique aux acides organiques composés. L'expérience prouve, relativement à ces derniers, que toutes les fois qu'une substance est soumise à l'influence d'un acide, si celui-ci entre dans cette substance pour 1 éq., elle conserve son caractère (exemple, l'éther oxalique), tandis que quand l'acide y figure pour 2 éq., la substance devient acide. Les composés organiques en général nous parurent être des hydrogènes carbonés analogues à l'ammoniaque. Ainsi $C^2+H^2+H^2+H^2+H^2$ correspondraient à $N^2+H^2+H^2+H^2+H^2$, qui par des combinaisons successives opérées d'équivalent à équivalent peuvent constituer une série de combinaisons, dans lesquelles l'hydrogène n'est jamais multiplié par un facteur plus élevé que 8; de même que, dans les combinaisons inorganiques, on n'en connaît pas de plus élevées que celles du quatrième ordre. Il nous sembla en outre que C^2H^2 peut se trouver dans des conditions physiques telles, que son équivalent n'est plus représenté par C^2H^2, mais par (C^4H^4); ce dernier, pouvant à son tour subir une nouvelle modification, est représenté par C^8H^8, etc. Le raisonnement que nous faisons pour C^2H^2 est applicable à C^2H^4, C^2H^8, et ainsi de suite.

nfin .... $C^2 H^4$
se combiner avec .... $C^1 H^2$

rmer le composé. .... $C^3 H^6$

est un corps complexe; de manière que le composé suit la progression 3:6:12:24 n'est réellement la combinaison de deux corps dont les nombres rtiennent à la progression : 2 : 4 : 8 : 16.

'après cette manière de voir, l'alcool étant formé de $^{12} O^2$, est représenté par $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$, c'est-à-dire 4 vol. d'oxyde carbonique, corps isomorphe avec lrogène, remplacent dans l'alcool 4 vol. de ce der- gaz, de manière que le composé est représenté le rapport $C^2 : H^{16}$. Ceci admis, si un oxacide est en act avec l'alcool, celui-ci se comportera avec l'oxa- comme le fait l'ammoniaque. On sait que ce der- composé $N^2 H^4 + H^2$ étant en contact avec $R + O$ $R' + O$, il y a dégagement de $H^2 O$, et formation composé $N^2 H^4 + R$. Or, le produit de l'action oxacide sur l'alcool, en tant qu'il y a formation éther neutre, est représenté par la formule mo- laire de l'alcool, moins 2 vol. d'hydrogène, rem- és par l'équivalent du radical composé de l'oxa- , qui a cédé 1 vol. d'oxygène aux 2 vol. d'hydro- de l'alcool. C'est ce que quelques exemples feront prendre.

rmation de l'é- r sulfatique est résenté par ... $\left\{ \begin{array}{l} C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16} + \ddot{S} + O \\ - H^2 \quad - \quad O \text{ ou } - 1 \text{ éq. d'eau.} \end{array} \right.$

$= C^2 (H^{10} C^2 O^2 \ddot{S})^{16}$ ou l'éther sulfatique.

de l'éther oxa- ue par .... $\left\{ \begin{array}{l} C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16} + \ddot{G} + O \\ - H^2 \quad - \quad O \text{ ou } - 1 \text{ éq. d'eau.} \end{array} \right.$

$= C^2 (H^{10} C^2 O^2 \ddot{G})^{16}$ ou l'éther oxalique.

Celle de l'éther nitreux par........ $\left\{\begin{array}{l} C^2(H^{12}C^2O^2)^{16} + \ddot{N} + O \\ - H^2 \quad - \quad O \text{ ou } - 1 \text{ éq. d'eau.} \end{array}\right.$

$= C^2(H^{10}C^2O^2\ddot{N})^{16}$ ou l'éther nitreux.

Ainsi envisagés, ces trois éthers ne contiendraient plus ni alcool, ni acide sulfurique, ni acide oxalique, ni acide nitreux; de même que dans l'oxamide, il n'existe plus ni ammoniaque, ni acide oxalique, mais seulement les éléments nécessaires pour reproduire ces corps au moyen de l'eau en présence d'une base salifiable.

L'éther oxalique................ $C^2(H^{10}C^2O^2\ddot{G})^{16}$
en contact avec.................... $H^2 \quad O + \dot{K}$

donne de l'alcool................ $C^2(H^{12}C^2O^2)^{16}$
et $\ddot{G} + \dot{K}$ ou de l'oxalate potassique.

De même que l'oxamide......... $N^2(H^4\ddot{G})^6$
en contact avec.................... $H^2O + \dot{K}$

donne de l'ammoniaque.......... N^2H^6
et $\ddot{G} + \dot{K}$ ou de l'oxalate potassique.

Ces alcools, modifiés par la perte de 2 vol. d'hydrogène, remplacés par les radicaux composés de l'oxacide, peuvent s'unir avec un nouvel équivalent d'acide, et former un composé particulier faisant fonction d'acide. Si, par exemple, $C^2(H^{10}C^2O^2\ddot{S})^{16}$ est combiné avec SO^3, il y aura formation d'acide sulfo-vinique $(C^2(H^{10}C^2O^2\ddot{S})^{16} + SO^3)$, composé que, d'après la théorie de M. Liebig, l'on envisage comme du bi-sulfate d'éther. Nous ne dirons rien de l'état dans lequel se trouve ce nouvel équivalent d'acide sulfurique, si ce n'est que nous avons des présomptions pour croire qu'il n'y existe plus à l'état de $SO^3 - O$, puisqu'on ne retrouve pas dans l'acide sulfo-vinique les caractères de l'acide sulfurique. Sans pouvoir nous prononcer définitivement à ce sujet,

nous devons cependant avouer que les difficultés qu'il présente sont les mêmes que quand il s'agit de décider quel est le rôle que joue l'eau dans les oxy-sels ammoniacaux.

L'éther sulfurique, dont la composition est exprimée par $C^4 H^{10} O$, est considéré par nous comme un carbure hydrique complexe, dans lequel 2 vol. d'hydrogène sont remplacés par 2 vol. d'oxyde carbonique; en un mot, nous nous le représentons comme formé de $C^3 (H^{10} CO)^{12}$. Nous avons dit page 819 qu'il nous paraissait probable que l'opinion de M. Berzélius, au sujet du poids atomique de l'alcool, prévaudrait un jour; car beaucoup de raisons nous font penser que l'alcool a réellement pour formule $C (H^6 CO)^8$, et non pas $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$, ce qui ne change rien aux rapports simples dont nous cherchons à constater l'existence. La composition complexe que nous reconnaissons à l'éther sulfurique est une nouvelle preuve en faveur de l'opinion de M. Berzélius; car elle fait voir que l'alcool, du moins dans une de ses parties, est totalement changé dans l'éther sulfurique, et ne peut ni former, ni donner naissance aux mêmes produits dérivés auxquels on est conduit en traitant l'alcool directement.

D'après l'opinion généralement admise, l'éther sulfurique serait le produit d'un simple déplacement. Nous pensons, au contraire, que c'est le produit d'une altération, que l'on connaît à peine, malgré les nombreux travaux qui ont été entrepris sur ce sujet. Ce qui a fait admettre un simple déplacement dans la préparation de l'éther sulfurique, c'est que, dit-on, plusieurs corps avides d'eau donnent naissance à de l'éther, et qu'avec l'éther sulfurique on peut reproduire de l'alcool en passant par l'acide sulfo-vinique. A ces raisons l'expérience nous permet de répondre, aux uns : Faites usage

d'alcool absolu (produit qu'il n'est pas très-facile de se procurer); aux autres: Employez de l'éther bien purifié, et vous verrez si, en prenant des poids donnés d'éther sulfurique bien purs, vous obtiendrez un poids correspondant d'alcool.

Nos observations sur ce sujet se borneront là, afin de ne pas nous engager dans une discussion trop longue et superflue, puisque nous allons essayer de traiter, à l'aide de la théorie qui nous est propre, quelques faits susceptibles de recevoir par elle une explication plus en harmonie avec les idées les plus généralement admises en chimie.

L'éther oxalique représenté par $C^2 (H^{10} C^2 O^3 G)^{18}$ étant calciné avec du potassium, pourra-t-il céder de l'oxygène à ce métal? Non, sans doute, puisqu'il n'en contient pas. Sera-ce donc de l'hydrogène ou du carbone? Pas davantage, puisque l'un et l'autre de ces corps n'ont point encore été combinés directement avec le potassium. L'éther oxalique ne pourra donc céder à ce dernier corps que de l'oxyde carbonique, qui est le seul de ses éléments qui forme une combinaison directe avec le potassium. Un équivalent de ce métal enlève 1 éq. ou 2 vol. d'oxyde carbonique, de manière qu'il reste un composé qui a conservé la forme moléculaire de l'alcool, et qui est représenté par $C^2 (H^{11} C^3 O^3)^{18}$, composé que M. Ettling appelle l'*éther carbonique*, parce que cette première formule peut se traduire par celle-ci: $C^4 H^{11} O — CO^2$.

L'éther oxalique en contact avec l'ammoniaque sous l'influence de l'eau est décomposé: $C^2 (H^{11} C^2 O^2 G)^{18}$

$H^2 \quad — \quad N^2 H^4$

et donne naissance à . . . . $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{18}$

ou à de l'alcool et à de l'oxamide $(G — N^2 H^4)$. En operant

ous l'influence de l'eau, l'oxamide étant insoluble et 'éther oxalique très-peu soluble, il ne peut y avoir ac- ion de ces deux corps l'un sur l'autre. Si l'opération se ait dans d'autres circonstances, le contraire peut avoir ieu. L'on voit en effet, en opérant sous l'influence de 'alcool qui dissout l'éther oxalique. $(C^2 (H^{10} C^2O^2 C)^{16}$, ue ce dernier étant en contact avec $H^2 (N^2H^4)$ ou de l'am- noniaque, il y a d'abord formation d'alcool $C^2(H^{12}C^2O^2)^{16}$ t d'oxamide $(N^2 H^4 \ddot{C}.)$ Ce dernier composé, s'unissant nsuite avec 1 éq. d'éther oxalique, donne naissance à '*oxaméthane* $(C^2 (H^{10} C^2 O^2 \ddot{C})^{16} + N^2H^4 \ddot{C}.)$

On considère ce sel comme un oxalate double d'hy- lrogène carboné et d'ammoniaque. Mais ce composé ossède-t-il le caractère des sels? et d'ailleurs sa com- osition permet-elle une pareille supposition? Pour u'il fût réellement un oxalate double, suivant la théo- ie de M. Liebig, il faudrait que $C^4H^{10}O + \ddot{C}$ fût uni avec $N^2 H^8 O\ddot{C})$, ce qui produirait le composé $C^8 H^{18} O^8 N^2$, andis que l'analyse donne $C^8 H^{14} O^6 N^2$.

L'alcool traité par le chloride benzoïque est trans- ormé immédiatement en éther benzoïque, et cela par 'action qu'exerce le chlore sur l'hydrogène.

Ainsi l'alcool.................. $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$
n contact avec .... $Cl^2 Bz$

n obtient le composé .... $C^2(H^{10}C^2O^2 Bz)^{16}$
u de l'éther benzoïque avec dégagement de $Cl^2 H^2$. Cette éaction nous permet de nous rendre compte de l'action nalogue qu'exerce le chloride oxy-carbonique $(\dot{C} + Cl^2)$ ur l'alcool. Ce dernier .... $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$
n contact avec .... $Cl^2 \dot{C}$

n obtient le véritable éther carbonique $C^2 (H^{10}C^2O^2\dot{C})^{16}$
ui, se combinant avec un second équivalent de chlo-

ride oxy-carbonique, donne naissance au composé $C^2(H^{10}C^2O^2\dot{C})^{16}+\dot{C}Cl^2$, ou à l'éther désigné par M. Dumas sous le nom d'*éther chlor-oxy-carbonique*. En traitant cet éther par l'ammoniaque, il est détruit; car l'hydrogène de cette base enlève le chlore. En effet, l'éther chlor-oxy-carbonique. $C^2(H^{10}C^2O^2\dot{C})^{16}+\dot{C}Cl^2$ en contact avec l'ammoniaque. . $N^2H^4+H^2$

on obtient . . . . $C^2(H^{10}C^2O^2\dot{C})^{16}+\dot{C}N^2H^4$ ou l'*uréthane*, et Cl^2H^2 combiné avec l'excès d'ammoniaque. Ici l'on voit que $N^2H^4+\dot{C}$, ou le *carb-amide*, joue dans l'uréthane le même rôle que l'*oxamide* dans l'oxaméthane.

D'après cette manière de voir, il n'est donc point nécessaire de faire de *l'uréthane* un carbonate double d'hydrogène carboné et d'ammoniaque; cette remarque n'est pas sans importance, car ce composé, ainsi qu'on peut s'en assurer, ne renferme ni acide carbonique, ni ammoniaque, ni alcool, et ce n'est que sous des influences particulières que ces corps peuvent être régénérés. Mais nous en faisons le composé correspondant à l'oxaméthane; dans lequel *l'oxamide* y est remplacée par le *carb-amide*, l'éther oxalique par l'éther carbonique proprement dit, de cette manière les anomalies disparaissent.

L'action que le chlore exerce sur l'alcool et les éthers a fixé d'une manière particulière l'attention des chimistes. M. Dumas a cru pouvoir s'en servir, ainsi que de celle qu'exerce l'oxygène sur les mêmes corps, pour représenter l'arrangement des éléments dans les substances organiques. Il a donc formulé ces réactions pour en faire un corps de doctrine, qu'il désigna d'abord sous le nom de *théorie des substitutions*, et plus tard sous celui de *théorie métaleptique*.

Si le besoin de rendre hommage à la vérité nous fait

dire en ce moment que c'est à M. Dumas qu'appartient l'honneur d'avoir proposé, le premier, une voie au moyen de laquelle on peut étudier les phénomènes compliqués auxquels donne naissance l'action d'un agent quelconque sur les substances organiques, le même motif nous oblige à développer ici toute notre pensée sur la manière dont cet habile chimiste s'est servi de cette théorie. Disons d'abord qu'il ne fallait rien moins que le prestige que faisaient naître les vues développées par M. Dumas, pour ne pas être incontinent frappé des étranges conséquences auxquelles elles conduisaient ce savant. Quand il dit, par exemple, que l'acide oxalique ne peut être représenté que par $C^2O^3+H^2O$, parce que l'acide oxalique se transforme en acide carbonique par l'action d'un agent oxydant, en perdant 2 vol. d'hydrogène qui ne sont point remplacés, n'est-ce pas reconnaître une chose matériellement impossible, puisqu'il faudrait supposer que l'hydrogène de l'eau pût être brûlé deux fois? Ce principe ayant été appliqué par M. Dumas à la décomposition de plusieurs corps, la composition moléculaire de ceux-ci recevra probablement plus tard quelque modification. Cet illustre chimiste a aussi cherché à démontrer que chaque volume d'hydrogène, qui disparaît d'une substance par l'influence que le chlore exerce sur elle, est toujours remplacé par un volume égal de ce dernier agent; il dit en un mot, que le chlore se substitue à l'hydrogène dans toutes ses combinaisons. Or c'est un fait qu'il nous est impossible de reconnaître avec M. Dumas; nous admettons bien avec lui le déplacement d'un corps par un autre corps; mais quand M. Dumas soutient que le chlore est isomorphe avec l'hydrogène, qu'il érige en principe que les corps peuvent être totalement changés dans leur constitution élémentaire sans

varier dans leur composition moléculaire, nous croyons devoir repousser cette théorie comme étant contraire à l'expérience; elle est dangereuse dans son application, en ce qu'elle dispense en quelque sorte l'expérimentateur de tenir compte, dans une réaction, de l'action qu'exercent les premiers produits qui se forment, sur ceux qui n'ont point encore été altérés.

L'hydrogène est-il le correspondant du chlore? Non; car les combinaisons de ces corps constituent des composés très-différents. Le chlore donne ordinairement naissance à des acides, et l'hydrogène à des bases. En conséquence dans les réactions que nous allons examiner nous ne reconnaîtrons point au chlore le pouvoir de remplacer l'hydrogène.

L'alcool $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$ soumis à l'action du chlore, perd 4 vol. d'hydrogène, et il doit en être ainsi, si réellement la composition des corps est régie par une progression régulière. Si l'on pouvait admettre qu'il y a seulement 2 vol. d'hydrogène enlevé, il faudrait que le composé $C^2 (H^{10} C^2 O^2)^{14}$ pût exister, ce qui est impossible d'après notre manière de voir. En enlevant à l'alcool 4 vol. d'hydrogène, on obtient le composé $C^2 (H^8 C^2 O^2)^{12}$, l'aldéhyde, qui est évidemment un corps complexe. Le chlore, continuant d'agir sur l'alcool, enlève successivement l'hydrogène, jusqu'à ce que, d'après ce qui a été dit à la page 540, le rapport du carbone et de l'hydrogène soit :: $C^2 : H^2$; mais au fur et à mesure que l'hydrogène est enlevé, l'oxyde carbonique se trouve aussi en contact avec le chlore, et comme il est prouvé que ces deux corps se combinent dans le rapport de 2 vol. d'oxyde carbonique et de 2 vol. de chlore, les 4 vol. d'oxyde carbonique existant dans l'alcool absorberont 4 vol. de chlore, de manière à former le composé $G Cl^4$. De son côté $(C^2 H^2)$

s'unit aussi avec 2 vol. de chlore pour former le composé $(C^2H^2)Cl^2$, lequel se combine ensuite avec $\ddot{\text{G}}Cl^4$ et forme le *chloral* $(C^4H^2Cl^6O^2)$, représenté par $C^2H^2Cl^2+\ddot{\text{G}}Cl^4$. Nous ne nous dissimulons pas combien cette interprétation laisse à désirer lorsqu'il s'agit d'expliquer l'action qu'exercent les bases sur le chloral, lequel est transformé par elles en formiate et en chloroforme. On ne peut se rendre compte de cette action qu'en admettant que H^2O s'est combiné avec l'oxyde carbonique et a déplacé les 4 vol. de chlore. Nous partirions de la théorie des substitutions, que cette difficulté ne serait point levée; seulement il y aurait en sa faveur une relation entre l'hydrogène enlevé et le chlore qui a été absorbé. En effet, la première action du chlore conduira à l'aldéhyde. En continuant d'agir, l'action de ce corps ne s'arrêtera que lorsque le carbone et l'ydrogène seront $:: C^2 : H^2$; par conséquent si sur l'aldéhyde $C^2(H^8C^2O^2)^{12}$
on fait réagir le chlore en admettant la
substitution de . . . . $-H^6+Cl^6$

on obtient par cette réaction . . . . $C^2(H^2C^2O^2Cl^6)^{12}$
chloral correspondant à l'aldéhyde. Expliquerait-on mieux ainsi la possibilité de repasser au chloroforme et à l'acide formique? Pas davantage.

L'alcool soumis à l'action du chlorure de chaux doit-il produire du chloral; ainsi qu'on en obtient, en traitant l'alcool par le chlore seul? Il suffit de se reporter à la composition de l'acide chloreux et de se rappeler la facilité avec laquelle il se décompose pour prévoir théoriquement qu'il ne peut en être ainsi. En effet, l'acide chloreux, étant à la fois agent oxydant et chlorurant, agira par son chlore sur l'hydrogène, et par son oxygène sur l'oxyde carbonique. Son action sur l'hydrogène cessera toujours d'après le même principe,

lorsque le carbone sera à l'hydrogène :: $C^2 : H^2$. Ainsi donc l'alcool . . . . $C^2 (H^{12} C^2O^2)^{16}$
en contact avec du chlorure de chaux, il y aura de l'hydrogène et de l'oxyde carbonique enlevés. . . . . $- H^{10} - C^2O^2$

en sorte qu'on obtiendra. . . . . $C^2 H^2 + Cl^6$
ou du chloroforme et de l'acide carbonique.

L'éther sulfurique étant représenté par $C^3 (H^{10}CO)^{12}$ est un composé complexe. Traité par le chlore, il doit donner d'autres produits que ceux auxquels on arrive par l'alcool; mais dans aucun cas il ne peut conduire au chloral; c'est du moins ce que prouve l'expérience.

M. Malaguti a publié sur ce sujet des observations fort intéressantes. Il est seulement à regretter pour nous que le travail de ce chimiste ne soit publié que sous forme d'extrait, ce qui en empêche en quelque sorte la critique. Néanmoins il nous a semblé que dans l'étude qu'a faite M. Malaguti de l'action que le chlore exerce sur les éthers, des produits lui ont échappé; ce fait établi pourrait rendre son hypothèse sur l'alcool au moins hasardée.

Il faut bien se prémunir contre la tendance qui nous est naturelle à tous, de représenter nos idées par des formules. Un grand penseur disait de la médecine: l'art qui tue et l'art qui guérit sont deux choses; apprenez donc à les distinguer. Cette sentence peut très-bien être appliquée aux formules chimiques; car il en est qui expriment des équations de fait : celles-là sont au profit de la science; quant à celles qui ne sont que des équations de chiffre, elles compromettent l'avenir de la chimie. Ce n'est pas que nous ayons la prétention de croire que les formules que nous avons employées soient les véritables : telle n'est pas notre pensée; seu-

ement il nous semble que, dérivant toutes d'un même principe, elles peuvent avoir sur les autres l'avantage d'être plus généralement applicables : de plus, en précisant l'état des éléments, elles permettent aussi de suivre l'action d'un agent sur les substances organiques comme on le fait quand il s'agit de substances inorganiques.

Quoique, d'après ces faits, nous ne puissions pas admettre l'hypothèse de M. Malaguti, ce n'est pas dire que les résultats qui sont formulés par cet habile chimiste, soient en opposition avec notre manière de voir; car, bien au contraire, ils en sont une confirmation, ainsi que pourra s'en assurer M. Malaguti lui-même, si dans les éthers il ne voit plus des sels, mais des amides, et si, au lieu de se laisser guider par la théorie des substitutions, il tient compte de l'action que le chlore peut exercer sur les combinaisons qui se trouvent en présence. C'est en nous servant de l'action du chlore et de l'action combinée du chlore et de l'oxygène, que nous avons pu nous représenter la composition des produits organiques, laquelle a été formulée et présentée à l'Académie le 30 *octobre* 1837.

Il existe un corps qui dans sa composition peut être représenté par de l'acool, dans lequel 2 vol. d'oxygène sont remplacés par 4 vol de soufre; en un mot $C^4 H^{12} O^2$ devient $C^4 H^{12} S^2$, c'est le *mercaptan*. Dans la théorie de M. Liebig, ce composé, représenté par $C^4 H^{10} S + H^2 S$, est anormal; il l'est encore dans la théorie de M. Dumas, où il est représenté par $C^4 H^8 + H^2 S + H^2 S$, et cela, parce que, mis en contact avec de l'oxyde mercurique, il y a formation de 2 vol. de vapeur d'eau. Le mercure qui entre dans la combinaison en formant un nouveau composé, serait, d'après M. Liebig, un sulfure double $S Hg + S H^{10} C^4$. D'après la théorie de M. Dumas, il devrait être représenté par $S Hg + H^2 S + H^8 C^4$

ou par du sulfure mercurique, uni avec du sulfhydrate d'hydrogène carboné. Jusque-là il n'y a rien que de conforme aux faits; et même le dégagement d'eau au moment de l'action, paraît être une preuve de plus en faveur de l'existence du sulfide hydrique. Dans ce composé, les difficultés apparaissent lorsque, interrogeant l'expérience, celle-ci démontre que le mercaptan est régénéré en traitant le mercaptate mercurique par le sulfide hydrique. Ce dernier corps n'ayant pu sulfurer le mercure, celui-ci l'étant déjà, il faut donc supposer que ce sulfide a déplacé de ce composé le sulfure mercurique. Or, ces deux manières d'envisager le *mercaptan* n'ont pas plus de vraisemblance l'une que l'autre. Ne reconnaissant pas d'eau dans l'alcool, nous fûmes conduit à admettre que dans des circonstances où le mercaptan prend naissance, CO est réduit par H^2S, de manière à former le composé CS, qui est au sulfide carbonique ce qu'est l'oxyde carbonique à l'acide carbonique. Nous avons même dit (§ 117) que ce sulfure carbonique se produit dans des circonstances comparables.

Or, l'alcool.................. $C^2(H^{12}\,CO\,CO)^{16}$
étant soumis à l'action de H^4S^2, il doit
se former H^4O^2, ainsi que le composé $C^2(H^{12}\,CS\,CS)^{16}$
et alors peut s'expliquer l'action de
l'oxyde mercurique.............. O Hg
lequel produit du mercaptate mercu-
rique représenté par............. $C^2(H^{10}CSCS\,Hg)^{16}$
et 1 éq. d'eau (H^2O) se dégage.

Nous pûmes donc découvrir et nous expliquer pourquoi ce mercaptate mercurique . . . $C^2(H^{10}\,CS\,CS\,Hg)^{16}$
en contact avec .... H^2 S
le mercaptan était régénéré, car le
mercure n'étant point sulfuré, le
mercaptan.................... $C^2(H^{12}\,CS\,CS)^{16}$

reprenait naissance au moyen des 2 vol. d'hydrogène abandonnés par le soufre, lequel s'unissait au mercure.

L'alcool traité par le potassium abandonne 2 vol. d'hydrogène, et l'on obtient une combinaison représentée par $C^4 H^{10} O + K$, dans laquelle on admet l'existence de l'éther. Si cette combinaison existe réellement, pourquoi ne l'obtient-on pas directement avec l'éther sulfurique et l'oxyde potassique anhydre? et pourquoi est-ce toujours de l'alcool qu'on en retire, et non pas de l'éther? L'action qu'exerce le potassium sur l'alcool, bien loin de prouver, comme on l'a admis, l'existence de l'eau dans ce liquide, établit au contraire, selon nous, un nouveau rapprochement entre l'alcool et l'ammoniaque anhydre. On sait en effet, d'après les travaux de MM. Gay-Lussac et Thénard, qu'en chauffant cette dernière *base* avec du potassium, elle perd de l'hydrogène. On sait enfin, d'après M. Dumas, qu'il en résulte un véritable amidure de potassium, qui en contact avec l'eau, régénère l'ammoniaque.

L'alcool........................ $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$
étant traité par le potassium........ $+ K \quad - H^2$

2 vol. d'hydrogène se dégagent, et l'on obtient........................ $C^2 (H^{10} C^2 O^2 K)^{16}$
ou un composé ne renfermant ni alcool ni éther. L'alcool potassié, mis en contact avec l'eau, il se produit de l'oxyde potassique et de l'alcool, parce que.................... $C^2 (H^{10} C^2 O^2 K)^{16}$
étant en contact avec..... $H^2 \quad O$

il y a formation d'alcool... $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$ alcool $+ KO$

Par les exemples rapportés page 528, on voit qu'il est possible d'établir des relations entre une foule de composés. Ainsi en partant de la composition moléculaire de la fécule, on peut, en passant par le sucre, ar-

river à tous les éthers sans que la forme moléculaire des composés soit changée.

Nous allons rapporter ici les formules de quelques corps, auxquelles, d'après les expériences que nous avons faites, nous croyons pouvoir accorder une certaine confiance.

Acide acétique....... $C^4H^6O^3 + H^2O = C^2 (H^5CO)^8 + CO^2 + H^2O$
— benzoïque..... $C^{14}H^{10}O^3 + H^2O = C^{12}(H^{12}CO)^{12} + CO^2 + H^2O$
— camphorique... $C^{10}H^{14}O^3 + H^2O = C^8 (H^{14}CO)^{16} + CO^2 + H^2O$
— butyrique...... $C^8H^{10}O^3 + H^2O = C^6 (H^{10}CO)^{12} + CO^2 + H^2O$
— caproïque...... $C^{18}H^{30}O^3 + H^2O = C^{16}(H^{30}CO)^{32} + CO^2 + H^2O$
— succinique..... $C^4H^4O^3 + H^2O = C^2 (H^2CO)^4 + CO^2 + H^2O$
— gallique....... $C^7H^6O^5 + H^2O = C^3 (H^6C^3O^3)^{12} + CO^2 + H^2O$
— cinnamique.... $C^{18}H^{14}O^3 + H^2O = C^{16}(H^{14}CO)^{16} + CO^2 + H^2O$
— lactique....... $C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^2 (H^8C^4O^4)^{16} + H^2O + H^2O$

Tous ces acides soumis à l'action d'une base s'y combinent en perdant 1 éq. d'eau, qui est remplacé par 1 éq. de base. Chauffés libres ou sous l'influence de bases anhydres, ces acides perdent 1 éq. d'acide carbonique ou 1 éq. d'eau quand il s'agit de l'acide lactique. L'on obtient alors des carbures hydriques[1], dans lesquels 2 vol. d'hydrogène sont remplacés par 2 vol. d'oxyde carbonique, corps isomorphe avec l'hydrogène. Ces composés ne font point fonction d'acide, deux seulement peuvent en jouer le rôle, lorsqu'ils se trouvent en contact avec 1 éq. d'eau : ce sont les composés $C^3 (H^6 C^3 O^3)^{12}$ et $(C^2 H^4 C^4 O^4)^{16}$, qui se forment, le premier en chauffant l'acide gallique, et le second en chauffant l'acide lactique. Ce qui prouve que ces composés ne font point fonction d'acide, c'est que l'acide gallique en présence de la chaux fournit également bien le prétendu acide pyro-gallique. Ces carbures définis renfermant de l'oxyde carbonique, soumis à l'action de l'eau et d'une base salifiable puissante, après

[1] Les composés de ce genre sont désignés par les noms de *camphrone*, *benzone*, *acétone*, etc.

ou avant leur isolement, sont toujours décomposés par l'eau, et il y a formation d'acide carbonique, au moyen de l'oxyde carbonique et de l'oxygène de l'eau, ainsi que d'un nouveau carbure ne renfermant point d'oxyde carbonique. Ce carbure présente toujours le même rapport dans ses éléments, à moins que sa formule ne soit exprimée par des nombres complexes, ou que, l'action de l'eau n'ayant lieu qu'à une température élevée, il ne se décompose en deux carbures définis, accompagnés quelquefois d'hydrogène (p. 528). C'est par cette raison que l'acide camphorique, calciné avec de la chaux hydratée, donne naissance au carbure $C^8 H^{16}$, l'acide succinique au carbure $C^2 H^4$, l'acide benzoïque au carbure $C^{12} H^{12}$, l'acide caproïque au carbure $C^{16} H^{32}$, mais différent de celui que fournit l'acide camphorique, car il est solide. Les acides butyrique et gallique conduisent à plusieurs carbures.

Nous nous abstiendrons de parler des autres substances organiques, jusqu'à ce que, fixé sur leur véritable composition, ainsi que sur leurs propriétés, nous puissions à leur sujet présenter un ensemble de faits capable de justifier la nomenclature que leur composition semble réclamer, et que nous nous proposons de publier un peu plus tard. Faisons remarquer dès à présent, qu'un certain lien unit toutes les substances organiques. L'alcool $C^2 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$ soumis à une influence oxydante, ne peut perdre que de l'hydrogène; il finit donc par passer à l'état d'acide acétique représenté par $C^2 (H^6 CO)^8 CO^2$, qui sous l'influence de la chaleur se change en acétone $C^2 (H^6 CO)^8$, et cela en perdant 1 éq. d'acide carbonique. Il devient alors un nouvel alcool $C^4 (H^{12} C^2 O^2)^{16}$, dans lequel C^2 est remplacé par C^4; or le raisonnement que nous venons de faire au sujet de l'*alcool proprement dit* s'applique

à l'*alcool acétone.* En admettant encore les mêmes causes agissantes, on se trouve ramené à un troisième alcool $C^8 (H^{12}C^2O^2)^{16}$, et ainsi de suite. Maintenant en ne perdant pas de vue que l'acide acétique en présence de l'eau peut, dans des circonstances favorables, passer à l'état de carbure tétra-hydrique (p. 527), en abandonnant 4 vol. d'acide carbonique au moyen de 1 éq. d'eau décomposée, on se trouve avoir un nouveau composé C^2H^8, lequel, en contact avec un acide, concourt à la formation de composés du genre des amides, ou bien des acides sulfo et phospho-vinique et sulfo-benzique; car l'on sait que $C^{12}H^{12} + 2\dddot{S}$ se transforme en $C^{12}H^{10}S + S$ ou en acide sulfo-benzique, que $Ç^3 (H^{10}CO)^{12} + 2\dddot{S}$ se transforme à son tour en $C^3 (H^8CO\ddot{S})^{12} + \ddot{S}$ ou acide éthionique, lequel doit être complexe, puisque le *carbure* qui lui a donné naissance l'est lui-même. Nous le répétons encore, dans ces acides composés, que nous trouvons dans la nature ou que nous obtenons par l'art, nous ne savons aucunement dans quel état se trouve l'équivalent d'acide; tout ce que nous pouvons dire, c'est qu'il y a dans tous les composés de ce genre un élément qui s'y trouve dans un état physique différent. Ce fait nous semble applicable à toutes les combinaisons en général. Peut-on assurer que dans l'acide benzoïque $(C^{12} (H^{10}CO)^{12} + CO^2)$ l'acide carbonique existe tout formé, parce que le dégagement en a lieu par le seul effet de la chaleur en présence d'une base salifiable puissante? Non, certes, puisqu'il nous est démontré que 1 vol. d'oxygène peut être enlevé à l'acide benzoïque et remplacé par 2 vol. de chlore, et qu'en conséquence nous devons prévoir le déplacement de 1 éq. d'oxygène, qui paraît y exister dans un état particulier.

En soumettant à une étude spéciale les acides orga-

niques, M. Liebig obtint de la calcination de leurs sels plombique et argentique un dégagement d'eau tel, que ce savant chimiste envisagea ces acides comme des sels acides à base d'eau. Il proposa donc de changer le poids atomique de ces corps, ou de les envisager comme des hydracides. Voici pour l'acide gallique les résultats auxquels est conduit M. Liebig. Cet acide cristallisé, desséché à 100 degrés, est, dit-il, formé de $C^7 H^6 O^5$; combiné avec l'oxyde plombique, il forme le composé $C^7 H^6 O^5 + \dot{P}b$, connu sous le nom de *gallate plombique*. Mais en chauffant ce sel, M. Liebig trouva qu'à 100 degrés il dégageait $H \frac{O}{2}$, et que sa formule devait être représentée par $C^{14} H^{10} O^9 + 2Pb$. Chauffé à 150 degrés, le même sel formerait le composé $C^7 H^2 O^3 + \left\{ \begin{matrix} H^2 O \\ PbO \end{matrix} \right.$ Ce chimiste, ayant mis l'acide gallique en combinaison avec un excès d'oxyde plombique, obtint un composé $C^7 H^2 O^3 + \left\{ \begin{matrix} PbO \\ PbO \end{matrix} \right.$ qui, d'après le point de vue où il s'était placé, ne devait lui laisser aucun doute sur la véritable formule de l'acide gallique et sur le pouvoir dont jouit cet acide de former des sels bi-basiques.

Si l'opinion de M. Liebig était fondée, la formule que nous avons assignée à l'acide gallique, et le principe duquel nous sommes parti pour l'établir, seraient complétement faux. Aussi, lorsque le travail de ce savant parut, nous ne pûmes nous défendre d'une certaine inquiétude. Afin d'être fixé sur la valeur des conséquences auxquelles était conduit M. Liebig, nous nous livrâmes à l'étude des acides tartrique, racémique et citrique, et ce fut pour nous l'occasion de découvrir des faits intéressants. En employant d'autres bases que celles dont s'était servi M. Liebig, nous arrivâmes à des ré-

sultats différents, et nous découvrîmes bientôt la cause des réductions qu'il signalait, en constatant des déplacements très-remarquables. L'argent et le plomb, par exemple, qui ont la même forme moléculaire que l'hydrogène, peuvent se substituer à ce dernier corps et entrer dans une combinaison sans en changer la forme. Voyons si, à l'aide de ce fait, nous pouvons expliquer les résultats obtenus par M. Liebig. Le gallate plombique ($C^3 (H^6 C^3 O^3)^{12} + CO^2 + Pb$) chauffé à 100 degrés, donne lieu au dégagement de 1 éq. d'eau et au composé $C^3 (H^4 C^3 O^3 Pb)^{12} CO^2$. Ce dernier s'unissant avec ($C^3 H^6 C^3 O^3)^{12} CO^2$, qui n'a point éprouvé de décomposition, forme le composé $C^{14} H^{10} O^9 + Pb$ (Liebig); mais ce composé, chauffé à 150 degrés, le second équivalent qui n'a point été décomposé en raison de la combinaison dans laquelle il était engagé, ne peut pas continuer d'exister; en sorte qu'une nouvelle réduction, semblable à la première, nous amène en définitive au composé $C^3 (H^4 C^3 O^3 Pb)^{12} CO^2$. L'acide gallique mis en combinaison avec un excès d'oxyde plombique produit, après une dessiccation complète, un sel jaune représenté par $C^7 H^2 O^3 + 2 PbO$ et que nous formulerons par $C^3 (H^2 C^3 O^3 Pb^2)^{12} + CO^2$. Il est clair que de toutes ces combinaisons on peut retirer de l'acide gallique; il suffit pour cela de les traiter par le sulfide hydrique.

Si, par exemple........ $C^3 + (H^2 C^3 O^3 Pb^2)^{12} CO^2$
est en contact avec $H^2 S \times 2 =$ H^4 S^2
il y a formation d'acide gal- ______________
lique.................. $C^3 (H^6 C^3 O^3)^{12} CO^2$
et dépôt de sulfure plombique $= 2 S Pb$.

L'acide gallique ne se reproduit plus, lorqu'on emploie un agent qui ne restitue pas l'hydrogène. Ces observations donnent, comme on le voit, l'explication des

phénomènes en apparence anormaux, que M. Péligot a constatés, en combinant le sucre avec de l'oxyde plombique. On voit aussi, d'après ce que nous venons de dire, que l'hydrogène enlevé d'une substance organique peut y être remplacé par du plomb et de l'argent, qui sont isomorphes avec lui, et que ces métaux, à leur tour, sont remplacés par de l'hydrogène. C'est de cette manière que sont régénérés les produits organiques.

Le principe des combinaisons binaires successives entre deux corps nous conduisit naturellement à examiner si, lorsqu'un composé (A B) se combine avec l'un ou l'autre de ses éléments, A ou B, ces derniers, dans les nouvelles combinaisons auxquelles ils donnent lieu, en s'unissant au composé, s'y trouvent dans le même état physique, c'est-à-dire avec le même volume et renfermant la même quantité de calorique. Telle fut l'étude à laquelle nous nous livrâmes, et bientôt de nombreuses expériences nous démontrèrent, que non-seulement un corps peut jouer deux rôles dans le même composé, mais encore qu'il est susceptible de s'y rencontrer dans des états physiques différents. L'oxygène combiné avec l'acide sulfureux dans l'acide sulfurique ne s'y trouve pas au même état que dans l'acide sulfureux, radical de l'acide sulfurique. L'oxygène qui est combiné avec l'eau dans l'eau oxygénée, n'y est point dans l'état où ce même oxygène se trouve en combinaison avec l'hydrogène à l'état d'eau. Nous trouvâmes aussi que l'oxygène combiné avec l'oxyde barytique, pour constituer le suroxyde, est accompagné d'une quantité de calorique sensiblement double de celle qui est nécessaire pour maintenir l'oxygène libre à l'état de gaz. Quand on met l'oxyde nitrique en contact avec l'oxygène, ce dernier disparaît sans qu'il y ait un dégagement sensible de chaleur; il en est encore ainsi, lorsqu'on met

la vapeur nitreuse en contact avec l'oxygène dans des circonstances convenables, pour que l'acide nitrique puisse prendre naissance. Si dans ces combinaisons l'oxygène se fixe sur un corps sans abandonner le calorique latent, qu'il cède dans plusieurs autres circonstances, il faut bien reconnaître que les combinaisons de ce corps peuvent avoir lieu à d'autres conditions. La chaleur qui se développe au moment de la combinaison de certains corps, est souvent plus grande que celle qui devrait être le résultat du changement d'état qu'ils subissent. Or, les faits rapportés plus haut paraissant indiquer la cause de cette chaleur, nous aurions pu borner là nos recherches sur cette importante question, si le calorique, agent étroitement lié avec l'électricité, qui joue elle-même un très-grand rôle dans les phénomènes chimiques, ne nous eût imposé l'obligation de rechercher la relation de ce fait (la fixation du calorique) avec les résultats les plus généraux de la chimie.

Si dans plusieurs occasions, lorsqu'il s'agissait de remonter à la cause qui détermine un phénomène chimique, nous nous sommes prononcé avec une certaine réserve, c'est que consciencieusement il nous était impossible de traiter ces questions avec plus d'assurance. Pour pouvoir reconnaître que l'affinité ou l'électricité est la cause des phénomènes chimiques, ne faudrait-il pas que ces *forces* s'appliquassent à tous les phénomènes, et fussent définissables dans leur puissance? Or c'est ce qui n'a pas lieu. Peut-on, en partant de l'affinité, réunir les phénomènes si remarquables de l'eau oxygénée au nombre des réactions ordinaires de la chimie? L'action si mystérieuse des corps poreux sur les gaz, se range-t-elle dans les phénomènes de l'eau oxygénée ou dans les phénomènes chimiques ordi-

naires? ou bien doit-on la considérer comme appartenant au domaine de la physique?

L'affinité, telle qu'elle a été définie, est cette force qui unit des corps hétérogènes pour former de nouveaux corps *sui generis.*

Beaucoup de corps s'associent à l'eau et à d'autres liquides sans perdre de leurs propriétés essentielles; on peut donc se demander si l'union de l'eau avec le sulfate sodique doit être attribuée à l'affinité ou à toute autre cause. La même question peut être faite au sujet des gaz, tous capables, comme on le sait, de se dissoudre dans les liquides. L'affinité étant admise comme force qui porte les molécules hétérogènes à s'unir, il faudra en admettre une seconde, la *cohésion*, qui favorisera l'union des molécules de même nature. Ces deux forces seront donc successivement mises en jeu. Mais sera-t-il facile d'en mesurer la puissance? Selon les circonstances, l'eau, les acides carbonique et sulfurique, les oxydes potassique et barytique étant en présence, ce sera l'acide sulfurique ou l'acide carbonique qui se combinera avec l'oxyde barytique (§ 234). L'eau, l'acide carbonique, et les oxydes potassique et calcique étant en présence, dans certaines circonstances, ce sera tantôt l'oxyde calcique, tantôt l'oxyde potassique qui se combinera avec l'acide carbonique. On alléguerait vainement que ces différences doivent être attribuées à l'influence de la force de cohésion, puisque le sulfate et le carbonate barytique sont insolubles, et que le carbonate et l'oxyde calcique le sont également.

La cohésion est, dit-on, la force qui unit les molécules de même nature, et l'on pense qu'elle balance par sa puissance les effets de la force expansive. Mais par tous les rôles qu'on lui fait jouer, ne devrait-on pas dire plutôt qu'elle est l'auxiliaire complaisant à l'aide du-

quel tout devient explicable en chimie. Chauffe-t-on une dissolution d'acétate aluminique, c'est, dit-on, la cohésion qui développe sa puissance et qui fait déposer l'oxyde aluminique; mais cette puissance est annulée dès que la liqueur se refroidit, car alors l'alumine se redissout. C'est aussi à la cohésion que l'on attribue la formation du sulfate calcique au sein d'une dissolution; mais, s'il en est ainsi, comment se fait-il que deux dissolutions, l'une de nitrate calcique et l'autre de sulfate sodique, toutes deux étendues d'eau, puissent se trouver en présence sans qu'il y ait formation de sulfate calcique? Les effets de cette prétendue force ne se manifestent donc que par l'influence de l'agent qui est envisagé comme propre à l'annuler; en un mot, la chaleur détermine la précipitation du sulfate calcique, qui prend alors naissance. Cette force n'est pas moins en défaut, lorsqu'on examine les effets de son action sur un corps isolé; c'est elle qui devrait réunir les molécules d'eau, et cependant on peut enlever à l'eau de la vapeur à tous les degrés de température, car il suffit pour cela de faire varier la pression. À la chaleur rouge, d'autres phénomènes se manifestent, et la cohésion, qui, d'après les idées reçues, devrait alors avoir perdu tout son empire sur les molécules d'eau, l'aurait au contraire repris, puisque dans cet état l'eau ne se réduit point en vapeur.

En substituant l'électricité à l'affinité, l'incertitude disparaît-elle? Certes non, et au contraire il naît des doutes sur la nature de la cause même que l'on veut faire servir à l'explication des phénomènes chimiques. Savons-nous si l'électricité est une modification du calorique, ou si le calorique est une modification de l'électricité? Par la chaleur nous développons de l'électricité, par l'électricité nous développons de la chaleur.

Quant à l'explication des phénomènes chimiques au moyen de l'électricité, rien de plus facile : les corps sont tantôt E. (+), tantôt E. (—), et alors, si l'eau est décomposée par le fer, cela devient tout simple : le fer est plus E. (+) que ne l'est l'hydrogène; il s'empare donc de l'oxygène, et l'hydrogène est mis en liberté : mais l'oxyde de fer, à son tour, est réduit par l'hydrogène, il se forme de l'eau, et le fer est mis à nu. Comment expliquer ces phénomènes contradictoires? On change la valeur relative des signes, et l'on raisonne à son aise.

A nos yeux, l'affinité et l'électricité n'ont pas seulement le défaut de ne pouvoir servir à l'explication des phénomènes chimiques les plus généraux, mais encore elles ont celui de mettre dans la nécessité de séparer les phénomènes du même ordre, puisque, par l'une comme par l'autre de ces forces, on ne doit point confondre l'union des molécules similaires avec celle des molécules hétérogènes.

Est-il absolument nécessaire, nous sommes-nous demandé, de distinguer les phénomènes d'attraction, et d'attribuer les uns à la cohésion et les autres à l'affinité? Nous étions d'autant plus en droit de nous faire cette question, qu'en 1826, elle avait déjà été abordée par M. Thénard dans une de ses leçons au collége de France. Ce savant professeur, plaçant sous les yeux de son auditoire des échantillons de glaces polies, soudées par le seul effet d'un contact immédiat, dit à cette occasion, après avoir examiné le fait sous toutes ses faces, qu'il serait possible qu'un jour on confondît les phénomènes dus à la cohésion avec ceux attribués à l'affinité, l'attraction, d'après la belle observation de M. Clément (la soudure de deux lames de glaces), paraissant dépendre uniquement de la juxtaposition des surfaces similaires. L'intérêt que ce phénomène pouvait offrir

par lui-même, augmenta encore par les remarques que nous fûmes dans le cas de faire sur les combinaisons des corps en volumes déterminés; en sorte que, reconnaissant à la chaleur le pouvoir de produire des contractions et des dilatations, nous recherchâmes si les opérations par lesquelles on parvient à combiner les corps, n'ont pas en définitive pour effet de donner aux corps que l'on veut combiner, le volume qu'ils doivent avoir pour occuper l'espace qui leur est réservé dans les composés dont ils doivent faire partie. Plus tard cette opinion nous sembla en quelque sorte confirmée par l'examen des causes qui paraissent déterminer l'isomorphisme des corps, et finalement nous crûmes remarquer que dans toutes les actions chimiques il n'y avait au fond à étudier que des phénomènes purement physiques, en un mot, des changements dans les dimensions des corps. Si nous nous hasardons à énoncer aujourd'hui une opinion si contraire aux idées reçues jusqu'à présent, c'est que nous ne voyons pas la possibilité d'expliquer autrement les quantités définies de chaleur absorbées ou dégagées, soit durant ce qu'on appelle le changement d'état des corps, soit par l'effet de leurs combinaisons.

Nous avons déjà dit que nous ne pouvions nous prononcer sur la nature de la force qui porte les corps à s'unir; mais nous n'avons point nié l'existence de cette force, démontrée d'ailleurs par l'expérience; elle sera unique pour nous et désignée sous le nom d'*attraction*. Cette nouvelle manière d'envisager la combinaison des corps étant susceptible d'être exposée par des propositions, nous allons présenter ici ces dernières en les appuyant de quelques développements.

Première proposition. La combinaison ou la juxtaposition des molécules résulte simplement du change-

ment d'état physique des corps, opéré par l'influence qu'ils exercent les uns sur les autres. La permanence de ce nouvel état dépend de la température et de la pression.

Deuxième proposition. Tout changement survenu dans l'état physique d'un corps est dû à une combinaison dont l'un des éléments est nécessairement un corps impondérable.

Troisième proposition. La combinaison se fait avec ou sans le concours de la chaleur, et au moment où elle s'opère, il peut y avoir dégagement ou absorption de chaleur; s'il n'y a ni absorption ni dégagement de chaleur, les combinaisons n'ont que peu de stabilité.

Quatrième proposition. Les combinaisons sont toutes binaires, et elles se font dans des rapports tels, que les nombres qui expriment les volumes de leurs éléments appartiennent toujours à l'une ou à l'autre des progressions suivantes :

$$::1:2:4:8:16:32:64:128$$
$$\text{ou}::3:6:12:24:48, \text{etc.}$$

Quand le volume d'un corps pondérable n'a pas les dimensions voulues pour entrer dans la combinaison, il les acquiert au moyen du calorique ou de l'eau. Les quantités relatives de calorique absorbé ou dégagé sont entre elles comme les nombres ci-dessus[1].

Cinquième proposition. Les deux états extrêmes de la matière sont l'état solide et l'état gazeux. La combinaison en proportion définie du calorique avec le corps solide produit le corps gazeux ou la vapeur. La combinaison en proportion définie d'un corps solide avec

[1] Cette proposition n'est que la reproduction de celle que nous avons publiée (*Compte-rendu de l'Institut*, octobre 1837, n° 18). L'on peut voir que les résultats obtenus par M. Dulong, sur la chaleur développée pendant la combinaison, en sont la confirmation.

un certain nombre d'équivalents de vapeur produit le corps liquide, dans lequel la vapeur est toute formée.

Tous les gaz sont condensables par l'influence des corps solides et liquides, tantôt sans variation de température, tantôt avec absorption, tantôt enfin avec dégagement de chaleur. Toutes les combinaisons possibles sont dépendantes de ces divers genres d'absorption. Les gaz carbonique, ammoniac, etc., sont absorbés par le charbon en proportions définies, sans dégagement, ni absorption de chaleur. Ces gaz, dans les composés auxquels ils donnent naissance, conservent la plupart de leurs propriétés : aussi une diminution de pression, une élévation de température, ont toujours pour effet de détruire des combinaisons de ce genre. A celles-ci s'en rattachent un grand nombre d'autres, et particulièrement les dissolutions des sels dans l'eau pouvant s'effectuer sans développement de chaleur. Nous y rattachons l'état liquide des corps, et nous trouvons dans cette manière de voir l'explication de quelques phénomènes physiques remarquables. Le point d'ébullition des corps est essentiellement différent (§ 159) ; ce qui nous semble devoir être attribué à ce que ces combinaisons étant dépendantes de la chaleur et de la pression, elles ne pourraient être détruites au même degré de température qu'autant qu'il y aurait identité entre tous les corps : or, comme cela n'a pas lieu ainsi, le point d'ébullition est donc le terme, où, sous une pression atmosphérique donnée, la combinaison du corps solide avec sa propre vapeur cesse d'exister. L'eau à l'état liquide est un composé défini de glace et de vapeur. Sous la pression ordinaire, l'existence de ce composé n'est possible qu'entre les degrés de température compris depuis la glace fondante jusqu'à son point d'ébullition, qui sous la pression de 0,76 a lieu, comme

on le sait, à 100 degrés. Il en résulte donc, que l'eau à l'état liquide étant une combinaison de vapeur d'eau et de glace, on peut enlever la vapeur et détruire ainsi cette combinaison par un abaissement de pression, comme on détruit par ce même moyen la combinaison du charbon avec le gaz chloride hydrique ou ammoniac. Cette interprétation nous permet de tirer une autre conséquence, que nous ne devons point passer sous silence : c'est que la vapeur d'eau et la glace exercent, l'une et l'autre, sur nos organes une sensation très-vive, dépendante de la tendance qu'elles ont à se mettre en équilibre de température. La combinaison de la vapeur d'eau avec la glace a pour effet la neutralisation, comme aussi une neutralisation a lieu par l'acide sulfurique avec l'oxyde potassique.

Les combinaisons qui rentrent dans ce groupe doivent, dans leurs éléments, présenter des rapports d'autant plus simples que la température est plus élevée. Or c'est précisément ce qui a lieu. Les sels hydratés contiennent d'autant plus d'eau, qu'ils cristallisent à des températures plus basses (sel marin), et ils en contiennent d'autant moins que la cristallisation s'est opérée à une température plus élevée (borate sodique).

Les belles observations de MM. Thénard et Dulong (p. 245) ont fait connaître l'action que des corps poreux peuvent exercer sur des gaz, et ces savants ont été portés à conclure que cette action absorbante dépend de la texture et de la température; car on voit des corps qui, comme le verre pilé, n'agissent qu'à une température élevée. Nous citerons encore l'oxyde barytique, lequel, mis en contact avec l'oxygène à la température ordinaire, est sans action sur ce gaz; tandis qu'à une température élevée, mais déterminée, et qui ne doit pas dépasser certaines limites, l'oxygène est

absorbé, ainsi qu'une quantité de chaleur égale à celle que renfermait l'oxygène avant d'être mis en présence de l'oxyde barytique. Cette chaleur se fixe-t-elle sur l'oxyde barytique, ou bien sur l'oxygène? Nous verrons que ce ne peut être que sur ce dernier corps. En effet, quand le suroxyde barytique est traité par un acide sous l'influence de l'eau, l'oxygène (calorifié) abandonne l'oxyde barytique pour se combiner avec l'eau et former l'eau oxygénée. Celle-ci est décomposée sous l'influence de la chaleur, de la même manière que le suroxyde barytique, lequel, comme on le sait, est décomposé à une température élevée, en oxygène et en oxyde barytique. Cette décomposition est essentiellement dépendante du volume que les corps affectent sous l'influence de la chaleur. Ce qui semble surtout le prouver, c'est que pour faire l'oxygène (calorifié), on ne peut substituer à l'oxyde barytique les oxydes strontique et calcique, bases dont les volumes des équivalents diffèrent tous les uns des autres (p. 832).

Les phénomènes que présentent l'eau oxygénée, sont-ils explicables et rentrent-ils dans les phénomènes généraux? C'est ce que nous allons examiner, et d'abord ne perdons pas de vue que l'eau oxygénée renferme de l'eau et de l'oxygène calorifié. En contact avec des corps qui ont une grande force de condensation sur les gaz, ou qui sont d'excellents conducteurs de la chaleur, l'eau oxygénée ne peut point exister. L'on observe, en effet, qu'elle est décomposée par l'éponge d'or, de platine, d'argent, par l'oxyde argentique, l'oxyde mercurique, le charbon, etc., c'est-à-dire par tous les corps très-impressionnables à l'influence de la chaleur ou qui exercent une action spéciale sur les gaz. Elle est décomposée aussi par toutes les bases salifiables, parce que celles-ci opèrent de véritables déplacements. A l'eau, qui est combinée avec

l'oxygène calorifié, se substituent les bases, et ainsi se forment des suroxydes correspondants au suroxyde barytique; mais comme les oxydes n'ont pas tous le même volume ou le sous-multiple de ce volume, ces suroxydes renferment, outre l'oxygène calorifié, une certaine quantité d'eau.

Par ces raisons on comprend que les acides qui sont à base d'eau, que les sels eux-mêmes, en tant qu'ils ne peuvent pas faire fonction de base, doivent être sans action sur l'eau oxygénée. Si donc celle-ci se décompose, ce sera par les composés qui sont aptes à s'unir avec l'oxygène; tels sont, par exemple, les acides sulfureux, sélénieux, arsénieux et phosphoreux. On voit d'après cela que nous faisons de l'oxygène, combiné avec l'agent de la chaleur, *un corps spécial*, prenant naissance dans des conditions physiques qui lui sont propres; de même que le mercure s'unit avec l'oxygène dans des conditions fixes de température, hors desquelles le composé est détruit. Ce corps spécial (l'oxygène calorifié) peut entrer en combinaison avec plusieurs corps (+) et former une série de composés. L'existence d'un composé de ce genre ne nous permet-il pas d'en prévoir de correspondants? et les phénomènes si remarquables du soufre et du phosphore en fusion à différents degrés de chaleur, les changements de couleur que les corps subissent suivant les conditions physiques de température où ils se trouvent placés, ne sont-ils pas autant de faits qui rentrent dans ce genre de combinaisons?

Dans les acides manganique, hyper-manganique, chrômique, sulfurique, sélénique, un volume d'oxygène s'y trouve calorifié; mais y est-il dans le même état que dans l'eau oxygénée? C'est une question à laquelle nous ne pouvons répondre maintenant.

Il est des phénomènes qui fixent depuis longtemps

l'attention des physiciens et des chimistes. Certains sels, en se dissolvant dans l'eau, produisent un abaissement de température, que l'on a voulu expliquer par l'application du principe suivant, envisagé comme général: *Tout corps qui passe de l'état solide à l'état liquide, ou de ce dernier état à celui de gaz, doit produire un abaissement de température.* Une foule de corps, en se dissolvant dans l'eau, produisent une élévation de température, au lieu d'un abaissement. Dans ce cas, l'on peut dire que c'est l'eau à son maximum de concentration qui s'est combinée avec le sel, et partant qu'il y a eu dégagement de toute la chaleur qui servait à élever la température de l'eau de + 4 degrés jusqu'à celui où l'on a expérimenté. Que nous admettions cette définition pour expliquer, par exemple, la chaleur qui se développe, lorsqu'on met le chlorure calcique anhydre en contact avec l'eau, ce ne sera pas une raison pour reconnaître que le chlorure calcique hydraté ne produit du froid en se dissolvant dans l'eau, que parce qu'il passe de l'état solide à l'état liquide; car si ce phénomène d'abaissement de température était réellement dû à un simple changement d'état, on ne remarquerait pas de si notables différences dans le pouvoir refroidissant des corps, qui, en se dissolvant dans l'eau, produisent du froid, et on ne pourrait pas non plus constater un abaissement de température en mélangeant avec de l'eau une dissolution saline. On sait, d'après les expériences de MM. Berthollet et Gay-Lussac, qu'une dissolution de nitrate ammonique à 16 degrés et d'une densité = à 1,302, mélangée avec de l'eau dans la proportion de 44 gr. 05 : 35 gr. 76 produit un abaissement de température de 4°,95, et que la densité de cette dissolution, au lieu d'être = à la moyenne, c'est-à-dire à 1,151, se trouve égale à 1,159. Ainsi, il y a absorption

de chaleur et condensation; par conséquent, dans cette circonstance, l'abaissement de température n'est point dû au passage d'un corps solide à l'état liquide. Nous croyons, d'après nos propres expériences, que cet abaissement de chaleur est proportionnel au pouvoir absorbant du sel pour la vapeur. Rappelons-nous que l'eau est une combinaison de vapeur et de glace, en sorte qu'une dissolution saline ou un sel peuvent disputer à la glace le pouvoir de s'unir avec la vapeur, s'y combiner et condenser enfin cette dernière, comme le charbon condense le chloride hydrique et le sulfide hydrique; il s'opère ainsi un déplacement, qui met en liberté une certaine quantité d'eau ou de glace.

Passons des deux genres de réaction que nous venons d'examiner à celui où il y a dégagement de chaleur. Les combinaisons de cet ordre sont toujours les plus stables, parce que l'état physique des corps y est complétement changé, et qu'enfin les combinaisons se font toujours avec condensation. Ces combinaisons, opérées sous l'influence du calorique, les corps qui les constituent sont moins impressionnables à l'action de cet agent, lequel, d'après notre manière de voir, est celui qui a la plus grande influence sur les phénomènes chimiques. On dira, peut-être, que cette proposition est fausse en s'appuyant sur ce que, le chlore et l'hydrogène s'unissant à volumes égaux et sans condensation, il y a cependant dégagement d'une grande quantité de chaleur. Cela est vrai, quand il est question de ces deux corps gazeux; mais cette objection n'a plus de valeur, lorsqu'on mesure les corps à l'état liquide. Ainsi, le volume du chlore et celui du chloride hydrique étant les mêmes à l'état liquide, il doit y avoir eu par la combinaison du chlore avec l'hydrogène une condensation égale à celle du volume d'hydrogène.

Les gaz en contact avec les corps solides peuvent s'y combiner à des degrés de température plus ou moins élevés. Prenons l'oxygène pour exemple. Ce corps se combine avec le phosphore, à une température peu élevée; elle est plus élevée quand il se combine avec le soufre, et plus élevée encore en se combinant avec le charbon. L'action, une fois commencée sur un point, se propage sur tous les autres, si toutefois l'oxygène est en quantité suffisante, et l'on observe un phénomène semblable à celui d'une bougie, qui, étant allumée, continue à brûler. Quel est l'effet de la chaleur dans cette circonstance? pourquoi faut-il donc chauffer les corps jusqu'à un certain point pour parvenir à les combiner avec l'oxygène? Les corps n'ayant pas un égal pouvoir absorbant, on pourrait croire que la chaleur a pour effet de développer ce pouvoir; il nous semble plus rationnel d'admettre que la chaleur détermine la formation d'une certaine quantité de vapeur, laquelle resterait unie au corps solide jusqu'à ce que l'oxygène, disputant au corps solide le pouvoir qu'il a de s'unir avec sa vapeur, se combinerait avec celle-ci, en abandonnant, ainsi que la vapeur, la chaleur qui les constituait tous deux à l'état de fluides élastiques. Le calorique accumulé sur un corps qu'il rend vaporisable, peut immédiatement, en devenant libre, reconstituer une quantité proportionnelle de vapeur, et ainsi de suite jusqu'à combustion complète de ce corps. Maintenant, que des corps ne dégagent pas des quantités de chaleur en rapport avec l'oxygène employé, mais que ces quantités soient multiples, cela nous paraît naturel, puisque nous admettons que le calorique peut se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène ainsi qu'avec les différents corps.

La plupart des combinaisons rentrent dans le genre

de celles qui viennent de nous occuper, et en les étudiant on verra qu'elles se réduisent à des questions de température. Pourquoi en effet faut-il des quantités déterminées d'acide sulfurique et d'eau, pour que cette dernière soit décomposée par le zinc? Pourquoi l'eau est-elle indispensable dans les réactions chimiques? Pourquoi les doubles décompositions salines se font-elles tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, et cela par le seul fait qu'il se trouve en présence de ces sels des proportions d'eau différentes? Si ce n'est que l'eau, par la vapeur qu'elle contient, vient fournir la chaleur nécessaire aux combinaisons qui doivent s'effectuer. Pourquoi enfin la pile peut-elle déterminer des décompositions si nombreuses? N'est-ce pas parce que c'est l'agent calorifique le plus puissant?

Si réellement les opérations chimiques se réduisent à de simples questions de juxtaposition suivie ou non d'équilibre de température entre les corps et de changements dans les dimensions de leurs masses; si les effets de ces opérations peuvent être calculés; si les propriétés physiques des corps sont étroitement liées à celles qu'à tort ou à raison, on appelle *propriétés chimiques;* si enfin en partant du principe des combinaisons binaires et successives entre les corps, on parvient à grouper en un seul faisceau tous les phénomènes qui se manifestent au contact des corps, je le demande, y a-t-il témérité de notre part à penser et à dire que la chimie n'est en définitive qu'une des branches de la physique, et qu'elle ne s'en distingue que par la spécialité de ses opérations?

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE VI.

CHAPITRE VII.

CHAPITRE VIII.

CHAPITRE IX.

CHAPITRE XVI.

CHAPITRE XVII.

CHAPITRE XVIII.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ERRATA.

PAGES.	LIGNES.	AU LIEU DE :	LISEZ :
18	10	$\dot{K}\,\dddot{S}$	$\dot{Na}\,\dddot{S}$
52	33	potasse solide	potasse gazeuse.
72	20	bi-hypo-sulfides	bi-hypo-sulfites.
84	14	$R^6\ O^8\ Cl^{18}$	$R^8\ O^8\ Cl^{16}$.
86	27	$Br^2\ O^6$.	$Br^2\ O^5$.
88	4	$H^{10}\ I^{10}$	$H^{10}\ Br^{10}$.
122	10	$Ba\,\dddot{N}$	$\dot{Ba}\,\dddot{N}$
144	33	$^3(Cy^2\ O + H^2\ O)$. . . .	$\frac{1}{2}(Cy^2\ O + H^2\ O)$.
153	19	mélonique	mellonique.
153	34	cyanitique	cyanilique.
164	4	*r, s, t, u*	*t, u.*
189	13	$R^2\ O$.	$R^2\ O^3$.
192	21	Ra O.	Ba O.
210	17	$\dddot{S}$	$\dddot{Si}$.
212	3	Ks	K S.
213	20	St S	Sn S.
214	24	St S.	Sn S.
215	7	St S.	Sn S.
227	31	aldéyde.	aldéhyde.
256	12	0 gr. 803	0,8003.
314	27	manquerait.	marquerait.
327	24	$\ddot{Cu}$	$\dot{Cu}$.
334	6	acide sulfurique	sulfureux.
340	30	l'eau	l'eau oxygénée.
352	22	+ 18	— 18°
352	dernière	acide calcique	oxyde calcique.
354	31	sulfate plombique	nitrate plombique.
374	6	(35,64).	sans parenthèses.
414	19	$2\,Al\,\dddot{S}^3$	$2\,\dddot{Al}\,S^3$.
452	1	Ro	R O.
468	9	tellurure	tellure.
475	3	séléniés	siliciés.
504	32	ainsi que de l'eau qui en jaillit quand elle est saturée de ce gaz.	ainsi que d'un grand nombre de sources d'eau qui en jaillissent et qui en sont saturées.
556	29	peuvent	peut.
587	1	p. 513	583.
595	10	action chimique	chimique ou physique.
598	33	aluvion.	alluvion.
676	14	curcubite.	cucurbite.
723	25	acide arsénieux.	acide phosphorique.
727	20	sulfide	sulfure.
771	8	A B.	A, B.
780	33	employées	produites.
816	33	Schele	Schéele.



